

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

中小學生課堂故事博覽

为了美好的明天

— 环境化学的故事

  
eBOOK  
网络资源 电子图书

为了美好的明天

环境化学的故事

## 温柔的魔鬼二氧化碳

在自然界的物质循环中，碳的循环是比较简单的。让我们先来看一看碳走过的路。

碳是生物界里的主角。它是构成有机体最基本的元素之一，占机体总干重的 49%。自然界中碳的循环，与二氧化碳密不可分。大气是二氧化碳的贮藏仓库，绿色植物在进行光合作用时，从大气中吸取二氧化碳，在光能的作用下，合成碳水化合物，然而，碳沿着食物链的路线，从植物到动物到人，在每一个营养级上，随着生物的呼吸都有一部分二氧化碳回到大气中；生物的遗体 and 排泄物被细菌分解后，也能释放出二氧化碳。

在生物圈中不停运行的碳只占自然界中碳的总量的一小部分，其余绝大部分以碳酸盐的形式被禁锢在岩石圈内，几乎没有资格去“旅行”。稍稍幸运的是地球表面的碳酸岩，它被风化后也能产生二氧化碳，可以自由来去。地下深处的碳酸岩，往往要遇到火山爆发等剧烈的地质活动才有出头之日，火山喷发出的气体中含有大量的二氧化碳、一氧化碳等含碳的气体。

在无数的化学气体中，二氧化碳留给人们的印象似乎是很温和的，它时时刻刻伴随着人们的生活，可又与人无涉，既不帮助你生存，又不妨碍你生存。然而，数年前一场震惊世界的灾难却让我们对二氧化碳刮目相看。

那是 1986 年 8 月 22 日晚上 9 时 30 分左右，喀麦隆一座面积不到 2 平方公里的小小火山湖——尼奥斯湖发出了一声沉闷的巨响，几股强大的气体从湖底冲出，然后一切又归于平静。逸出的气体悄无声息地向村庄扑去，气体弥漫之处传来阵阵呻吟。第二天早上，离湖最近的尼奥斯村屋宇依旧完好，树木依旧苍翠，可全村竟然只剩下两个活人。其余的人和家畜、家禽全都死掉了。8 月 29 日，联合国救灾协调专员办事处在日内瓦宣布：尼奥斯湖灾难中的死亡人数达 1746 人。

后来，许多科学家研究后作出了这样一个解释：从尼奥斯湖喷出并酿成灾难的气体是二氧化碳。

在尼奥斯湖畔有一座活火山阿库火山，虽然已有百余年没有喷发，但却一直慢慢从湖底的火山裂缝中散发出二氧化碳，并渗入湖中。微妙的化学平衡使含有大量碳酸氢盐的湖水处于湖水的最底层。而碳酸氢盐素来不稳定。那天晚上下了暴雨，大量的地表水进入湖中，使湖水出现搅动，富含碳酸氢盐的深水上翻，同时释放出大量的二氧化碳。这令人窒息的二氧化碳夺走了 1746 人的宝贵生命。

二氧化碳是一种比较重的气体，当它弥漫开来的时候，就会把人与氧气隔离开来。人长时间离开了氧气，就会窒息而亡。表面温和的二氧化碳终于露出了它的真面目。但是，这也正是二氧化碳作为灭火剂的重要原因之一，看来，有一弊就有一利。

随着工业的发展，人类又为碳的循环加入了一个新的因素：煤被大量开采和使用并释放出大量的二氧化碳，20 世纪石油和天然气的大量消耗也增进了碳的循环。

人口的过快增长和工业的发展，使得人类生存和活动所产生的二氧化碳大大超过了植物和海洋所能吸收的总量。与此同时，由于人类的滥砍滥伐，森林面积正以每天 4370 公顷的速度从地球上消失。正常情况下一公顷阔叶林在生长季节里一天要消耗 1 吨二氧化碳，这就意味着大气中的二氧化碳的贮

存要比原来每天多 4370 吨。所以，从 1860 年到 1970 年的 100 多年间，大气中的二氧化碳的浓度，将从 0.028% 增加到 0.032%，这个数字后面所蕴含的祸害之一，便是人们所说的“温室效应”。

1994 年夏季，全球出现了举世瞩目的炎热天气，其炎热范围之广、程度之甚、时间之长，均为历史之罕见，盛暑 7 月过后，仍不断传来各地的高温纪录被打破的消息，并因此引起各地因高温而使人丧生、因高温使用电量剧增等种种棘手的问题。

这到底是为什么？

科学家认为，原因是多方面的，但祸根是大气中含量日益增多的二氧化碳。

大家知道，太阳短波（主要指可见光）辐射是透过大气层到达地球表面的。地球表面从太阳获得能量变暖以后，又以长波红外辐射的形式向外发射。而二氧化碳对长波辐射有强烈的吸收作用，地球表面发出的长波辐射到大气以后就被二氧化碳截获，最后使大气增温。大气中的二氧化碳如同暖房的玻璃一样，只准太阳的辐射热进来，却不愿让里面的长波热辐射出去，于是和玻璃一样造成了温室效应。

据有些科学家的模型推算，如果大气中的二氧化碳的年增长率为 4%，到 2000 年其浓度将增加到 0.038% 至 0.04%，如果这种势头不加控制，到 2050 年还将增长到 0.08%，这时全球的气温将上升 1.5~4.5℃，从而引起南极冰帽的融解。

其实已有报告指出，在过去的 25 年内，南极的气温已上升了 1℃，南极的冰川在退却，夏季时间有所延长，使南极的植物迅速繁殖。而且由于冰雪融化，长期被冰冻的种子解冻发芽，新的物种开始出现，南极正在变绿。

但是，南极冰川溶解会导致海平面上升，这会给世界上 1/3 的人带来灭顶之灾。按现在的情况推算，2050 年海平面会上升 20~140 厘米，世界上最肥沃的大河三角洲就会被淹没，纽约、伦敦、东京、孟买、开罗等世界闻名的大城市将成为历史，而我国的大连、天津、青岛、上海、广州等城市也将不复存在。

此外，温室效应引起的全球气候变暖，还会引起降雨带北移，造成作物带和耕作区的变更，给人类带来灾难。物种应该是气候变暖的最先受害者，许多物种会随着气候的变暖而灭绝。而到那时，蟑螂、老鼠、跳蚤和苍蝇将会以惊人的速度繁殖，这将变成害虫的天下。

## 大气污染化学

### 工业污染

18世纪中叶，随着产业革命的爆发，大气污染就来到了人间。二百多年来，特别是20世纪中叶以来，工业和交通运输迅速发展，城市人口高度集中，到处工厂林立，大大小小的烟囱，浓烟滚滚；四处奔驰的汽车，喷着黑烟；还有火车、轮船、飞机……这一切都在不停地向大气排放有毒的气体 and 粉尘，是大气污染的重要来源。

此外，农业上使用的化肥，如喷洒的农药也会有一部分扩散到大气中引起污染，城市居民烧饭使用的小煤炉也能产生数量可观的烟尘和有害气体。

大气污染的危害是很严重的，它损害人的健康，甚至夺去人的生命；它影响动植物的正常生长，破坏生态平衡；它还腐蚀侵害建筑物和金属制品；本世纪以来，国际上著名的八大公害事件就有五件是由于大气污染造成的。

1930年12月，在比利时的马斯河谷，由于那里的硫酸厂、炼钢厂等排放二氧化硫、三氧化硫等有毒气体，形成了强烈刺激人体呼吸道的酸性烟雾，造成60人中毒身亡。

1948年10月，在美国宾夕法尼亚州地处山谷的多诺拉镇，由于硫酸厂、钢铁厂、炼锌厂等排放二氧化硫等有毒气体及金属微粒，而且当时气候反常，有害气体聚集在山谷扩散不开，结果造成这个只有14000多人的小镇竟有近6000人病倒，20人死亡。

日本的四日市是第二次世界大战后兴起的一个石油化工城市，那里有三个大型石油联合企业和100多个中小型化工厂，这些工厂每天排出大量的二氧化硫和铅、锰、钛等金属粉尘，使四日市终年黄烟弥漫，人们长年累月地吸入这种有毒的烟雾，形成支气管炎、支气管哮喘、肺气肿等呼吸道疾病，统称为“四日市哮喘病”。以后这种病又蔓延到大阪、横滨、名古屋等各大城市，甚至日本全国，患者高达6000多人。在毒雾严重的时候，会造成患者死亡。

美国的洛杉矶是有名的汽车城，从1946年起那里出现了一种带刺激性的浅蓝色的烟雾，它是汽车废气和石化燃料的燃烧排入大气的一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物及碳氢化合物，在太阳光紫外线的照射下，发生光化学反应生成的一种有毒的烟雾，最早发现于洛杉矶，所以叫洛杉矶光化学烟雾。近年来在日本、前苏联、意大利、澳大利亚等国的某些大城市，光化学烟雾也时有出现，在70年代我国兰州的西固石油化工区也发生过这类烟雾。光化学烟雾刺激眼、鼻、喉等器官，引起眼病或喉炎，情况严重时会造成死亡。就在洛杉矶，1955年一次较严重的光化学烟雾事件中，65岁以上的老人死亡近400人。日本东京1970年7月18日一次光化学烟雾事件中，受害人数达6000余人。

大气污染造成的五大公害事件中，最严重的是1952年12月英国伦敦的烟雾事件。当时，有雾都之称的伦敦连日大雾，而且几乎完全无风，各工厂烟囱排出的煤烟粉尘和二氧化硫气体扩散不开，家家户户做饭取暖的小煤炉也不断地冒出黑烟，加上那几天在60至150米的低空存在反常变化，高层空气的温度反而比低层的高，上层的暖空气就像一个“大碗”一样扣住伦敦，使地面排出的烟尘无法向高空扩散。因此，烟尘越积越多，浓度越来越大，

最高时大气中的烟尘达 4.5 毫克 / 米<sup>3</sup>，二氧化硫达 3.8 毫克 / 米<sup>3</sup>。浓烈的煤烟和硫磺味熏得人们咳嗽不止，大多数人都感到胸口窒闷、呼吸困难、嗓子疼痛，病人越来越多，死亡率急剧上升。在 12 月 5 日到 8 日的 4 天中，就有 4000 多人中毒身亡。在后来的 3 个月中，又有 8000 人丧生。

大气污染还包括核爆炸后散落的放射性物质，而且这些物质已成为大气污染的主要来源之一。1945 年美国在日本的广岛和长崎投下了 2 颗原子弹，造成了巨大的伤害和污染；战后无数次的核爆炸实验，不断地向大气排放放射性污染物；就连和平利用原子能的过程中，也会发生意外事故，酿成骇人听闻的惨案。1986 年 4 月 26 日凌晨 1 点 24 分，前苏联的切尔诺贝利核电站的第 4 号反应堆发生了爆炸，这是迄今为止原子能和平利用史上最严重的一次事故。根据前苏联的计算，有 50 兆居里的最危险的放射性物质和约 50 兆居里的惰性放射性气体被释放了出来。放射性物质随着气流飘荡，越过了国界，对欧洲的许多国家造成了污染，我国北部的内蒙、新疆地区也受到影响。事故发生后，前苏联政府组织距核电站 30 公里以内地区的 116000 人紧急撤离，但核污染造成的伤害和严重的后果仍然是相当可怕的。据科学家预测，在今后几十年内，前苏联西部和欧洲其他国家，将有 5000 人至 75000 人死于核辐射。

上面列举的公害事件，无一不和工业有关，工业的发展给人类带来了财富和进步，创造了舒适的生活条件和物质文明，但它也带来了环境的污染，危害着人类的安全。当然，在污染面前，人类也不是束手无策的。相反，人类可以想各种办法控制污染，治理污染，化害为利，造福于人类。

## 粉尘污染

烟囱中排出的浓烟是大气污染的一个重要来源。这种浓烟的成份是很复杂的，它既含有固体粉尘，又含有大量的二氧化碳、二氧化硫和一氧化碳等气体，以及许多有害的有机化合物。

烟囱中冒出的固体粉尘包括炭黑和燃料中不能燃烧的粉尘。炭黑是燃料燃烧时空气供应不足，温度比较低，部分燃料发生热分解而生成的，燃料的燃烧越不完全，生成的炭黑越多，冒出的浓烟的颜色也越深。

向大气散发粉尘的除工厂烟囱外，还有许多厂矿的生产过程，例如水泥厂、石灰厂、石棉厂等都产生大量粉尘。排入大气的粉尘，由于来源不同，其成份、颗粒大小、轻重和形状也各式各样，一般按它们的粒径大小分为降尘和飘尘两大类。

粒径大于 10 微米的粉尘叫做降尘，水泥、石灰、矿石粉、煤粉和金属粉尘都属于这一类。由于它们的粒径较大，比重也比较大，因此，能够靠着自身的重力向地面沉降，难以在空中长时间停留，扩散的距离不会太远。另外，粉尘的扩散情况，还与风向风速有密切关系，上风方向的降尘范围和数量都远远低于下风方向，因此，在考虑工业布局和厂矿建设的时候，应当把生产过程中要排放大量粉尘的厂矿，尽量建在居民区的下风方向，并且离开一定的距离，以减少其危害。

粒径小于 10 微米的粉尘叫飘尘，它的成份较复杂，包括有机物和无机物。飘尘体小身轻，通常人眼看不见，它受重力的影响比较小，因此能够长期间停在大气中甚至飘洋过海。

烟尘虽然只占大气污染物的 1/6 左右，但对人类造成的危害很大。降尘破坏人类生活的卫生条件，污染衣物、家具、食品，但由于颗粒较大，不易进入人体肺部。而粒径小于 5 微米的飘尘即可不受鼻腔、气管、支气管的阻留进入肺部，人吸入后会引发各种呼吸道疾病和肺癌。还有一些飘尘能导致鼻咽炎，甚至会与空气中的有毒气体二氧化硫协同作用，加剧对人体的危害。烟尘还能大量吸收太阳光中的紫外线，降低了地面阳光中紫外线的强度，间接使两岁以内儿童佝偻病的发病率升高，不利于儿童的生长发育。

## 有毒气体

在排放到大气中的污染物中，大部分是各种有毒的气体，它们有上百种之多，其中排放量大、影响范围广、对人类危害较大的有一氧化碳、二氧化硫、硫化氢、一氧化氮、二氧化氮、氨气等。

一氧化碳在排放到大气中的污染气体中居第一位，几乎占了一半。它是一种没有颜色，也没有气味的气体，几乎不溶于水，在空气中不易和其他物质发生化学反应，因此，能在大气中停留很长时间。

一氧化碳主要来源于各种燃料的不完全燃烧。其中以汽车尾气中排出的二氧化碳最多，约占 80%，成为城市大气中一氧化碳污染的主要来源。其次，海洋及陆地各种动植物的代谢物和残骸的分解也能产生大量的二氧化碳，排入大气。另外，冬季供暖锅炉和家庭的小煤炉产生的一氧化碳，不仅污染室内空气，也增加了城市的大气污染。

一氧化碳是我们通常所说的煤气的主要成分，它是冬天不时发生的煤气中毒事件的罪魁祸首。这是由于一氧化碳进入人体后经过肺泡进入血液，它与血液中血红蛋白的结合能力比氧气和血红蛋白的结合能力强 240 倍，一氧化碳抢先和血红蛋白结合，使血红蛋白丧失了和氧气结合的能力，无法完成输送氧气的任务，这样，人就会缺氧，出现脉弱，呼吸变慢，头晕心慌，中毒严重者昏迷不醒，直至死亡。近年来，许多动物实验和流行病学调查资料表明，长期接触低浓度一氧化碳也会造成慢性中毒，主要对心血管系统和神经系统有影响。

大气中的一氧化碳会不会越积越多呢？不会的。科学家已经探明，进入大气的一氧化碳在对流层或平流层和羟基（—OH）反应生成了二氧化碳，也有一部分一氧化碳被土壤吸收。

二氧化硫在排放到大气中的污染气体中数量占第二位，仅次于二氧化碳。它是一种没有颜色，但具有辛辣和窒息性气味的气体。家用煤炉有时发出的呛人的气味，就是煤燃烧时生成的二氧化硫造成的。

二氧化硫主要来源于含硫燃料的燃烧，含硫矿石的冶炼，以及化工、炼油和硫酸厂等的生产过程。固体燃料煤中一般含有 0.1%~5% 的硫，有的甚至高达 10%，主要以硫化物的形式存在；液体燃料石油中也含有 0.8%~3% 的硫，主要以有机硫的形式存在；气体燃料中的硫主要是硫化氢。在燃料燃烧时，各种形式的硫都氧化成二氧化硫，散发到大气中。有色金属矿中硫的含量比煤和石油还高，因此，在冶炼过程中必然产生大量的二氧化硫，其烟气中二氧化硫的含量，一般为 2.5%~5%，最低也在 1% 左右。有色金属冶炼排放的二氧化硫的总量仅次于煤和石油等燃料的燃烧，是大气中二氧化硫污染的主要来源之一。

二氧化硫对人体健康的危害是很大的。首先，二氧化硫气体对呼吸道有强烈的刺激作用。二氧化硫能溶于水，当它通过鼻腔、气管和支气管时，能被管腔内膜的水分吸收，变成亚硫酸和硫酸，刺激作用明显增强。进入血液的二氧化硫，可以通过血液循环抵达肺部，对肺产生刺激作用。前面已经提到，如果二氧化硫和飘尘一起进入人体，危害更大。二氧化硫的刺激作用，能够引起各种呼吸道疾病，如慢性鼻咽炎、慢性气管炎、支气管哮喘、肺心病等。其次，二氧化硫还有一定的促癌作用。

除了对人体健康的危害外，二氧化硫还能损害农作物，腐蚀建筑物和金属设备，使纺织品、皮革和纸张变质、变脆。

排放到大气中的二氧化硫不会转化成无害物质，恰恰相反，它能在某些催化剂的作用下，氧化成三氧化硫，进而变成硫酸烟雾，它们的毒性都比二氧化硫大得多。因此，预防二氧化硫污染的最根本措施是减少或消除污染源，如改进燃料的燃烧方法，安装净化的除尘装置，开展综合利用回收二氧化硫废气等。

除了二氧化硫以外，对大气造成污染的含硫气体还有硫化氢。它是一种无色、有臭鸡蛋味的气体，空气中硫化氢的含量为 0.025ppm 到 0.1ppm 时，一般人就能闻到它的臭味。

有些工厂向大气排放硫化氢，如炼油厂、炼焦厂、煤气厂、人造丝厂、染料厂、橡胶厂等。在自然界，生物体腐烂、细菌分解土壤中的有机物也会产生大量硫化氢。

硫化氢对人的神经有强烈刺激作用。在特殊的气象条件下，硫化氢也可积聚，形成烟雾。如 1950 年墨西哥的波赞里卡，由于在用天然气生产硫磺的过程中，发生硫化氢泄漏，造成 320 人中毒，22 人死亡的惨案。

大气污染物中还有一个重要的角色，那就是氮的氧化物。氮的氧化物种类很多，作为排放到大气中的污染物主要是一氧化氮和二氧化氮。一氧化氮是无色无味的气体，二氧化氮是红棕色有恶臭的气体。一氧化氮在空气中容易与氧化合生成二氧化氮。

氮氧化物的来源有三条途径。一是空气中的氮或燃料中的氮在燃烧过程中产生，燃烧的温度越高，生成的一氧化氮越多；二是制造硝酸和大量使用硝酸的工厂，在生产过程中，排出大量含有氮氧化物的废气；三是汽车尾气中也含有大量氮氧化物。

一氧化氮和一氧化碳一样，也能和血液中的血红蛋白结合，而且结合能力比一氧化碳强得多。一氧化氮和血红蛋白结合后，能造成血液缺氧而引起中枢神经麻痹。因此当一氧化氮浓度较大时，对人体的危害也是很大的。幸而燃料燃烧时，除生成氮氧化物外，还生成了一氧化碳，汽车排出的废气中也同时含有一氧化氮和一氧化碳，而这两种气体在一定条件下可以互相反应，生成二氧化碳和氮气。这样就在一定程度上减少了大气的污染。

二氧化氮的毒性比一氧化氮大，它有特殊的刺激性臭味，对呼吸道和肺部有严重的刺激作用，能引起支气管哮喘、肺水肿等疾病。二氧化氮对心、肝、肾造血系统也能造成损害。

除了氮的氧化物以外，一个氮原子和三个氢原子结合成的氨也是大气的一个污染成分。我们知道，氨水是一种优质化肥，但散逸到大气中去的氨气却是有毒的。

氨是一种无色、有强烈刺激性臭味的气体，向大气排放氨气的企业主要

是化肥及其他各类化工厂，全世界每年排放的总量为 0.04 亿吨。氨对人体的危害主要是刺激粘膜和眼、鼻、咽喉。如在污染源附近积聚的浓度较高时，就会对人体造成危害，甚至有致命的危险。

造成大气污染的有毒气体除以上谈到的以外，还有氟和氟化氢、氯和氯化氢，以及二硫化碳、五氧化二磷等等，这里就不详细介绍了。

### 可怕的碳氢化合物

近几十年以来，由于有机合成工业和石油化学工业的发展，以及汽车等现代化交通工具的急剧增加，进入大气中的有机化合物的种类和数量越来越多。据统计，光汽车尾气中就包含有 150~200 种不同的碳氢化合物（由碳和氢两种元素构成的一类有机化合物的总称）。许多有机化合物具有恶臭，对人体的各个器官有刺激作用，还有不少对内脏有毒害作用或致癌作用。因此，对有机化合物污染大气所造成的危害，决不能等闲视之，掉以轻心。下面简单介绍两种分布较广、危害较大的碳氢化合物苯和苯并（a）芘。

苯在常温下是无色液体，有特殊的气味，容易燃烧。但它常以蒸气状态扩散到大气中，造成污染。大气中苯蒸气的来源主要是三方面，一是煤、石油、天然气等燃料的燃烧；二是石油精炼、甲醛制造以及油漆等化工生产过程；三是汽车等交通工具行驶过程中排出的废气。苯蒸气不但臭，而且有较高的毒性，当空气中苯的含量超过 2.5% 时，就会对人体造成危害。苯中毒轻者可引起头晕、头痛、呕吐、粘膜出血，重者能造成贫血，甚至引起白血病。苯的浓度达到 3% 时，可导致死亡。

苯是芳香烃（具有苯环基本结构和芳香族化合物性质的一类化合物）的最基本的化合物，有一些有机化合物由多个苯环构成，称为稠环芳香化合物或多环芳烃。多环芳烃简称 PAH，现已发现有 2000 多种，其中有致癌作用的有 20 多种，通常所说的强致癌物质苯并（a）芘就是其中的一种。

苯并（a）芘是一种五个环的芳香烃，黄色晶体。苯并（a）芘的来源相当广泛，它是一切含碳的燃料和有机物热解过程中的产物，如果燃烧不完全，则产生的苯并（a）芘更多。煤气厂、焦化厂、火力发电厂、炼油厂等企业都向空气中排入大量的苯并（a）芘。汽车、飞机等交通工具在行驶过程中也向空气排放苯并（a）芘。汽车每行驶 0.5 公里排出的苯并（a）芘为 2.5 微克~33.5 微克，而且排放的高度低，直接扩散到人的呼吸带，造成更大的危害。香烟中也含有苯并（a）芘，据推算，由于香烟的种类不同，每 100 支香烟烟雾中所含的苯并（a）芘的量约为 0.2 微克~12.2 微克，是室内空气苯并（a）芘污染的重要来源。

动物实验和环境流行病学调查资料表明，苯并（a）芘的致癌作用主要是诱发肺癌。肺癌的发病率和大气中苯并（a）芘的含量密切相关，有一份调查资料指出，当大气中苯并（a）芘浓度为每 100 立方米内 10.0 微克~12.0 微克时，居民的肺癌死亡率为 2.5 / 万（人）；而当大气中苯并（a）芘浓度达到 17.0 微克~19.0 微克 / 100 米<sup>3</sup> 时，居民患肺癌的死亡率上升到 3.5~3.8 / 万（人）。我国云南省的宣威县是肺癌的高发病区，主要原因就是当地农民家中使用的是敞口炉灶，烧的是烟煤，因此，室内空气中苯并（a）芘的浓度很高，长期在这种环境中生活，造成了肺癌的高发病率和死亡率。另外，由于香烟中含苯并（a）芘，所以吸烟与肺癌也有密切关系，调查资料表明，

吸烟者比不吸烟者患肺癌率高 20 ~ 50 倍。

癌症是一种可怕、死亡率很高的疾病，当然，能够诱发癌症的苯并(a)芘等多环芳烃也是可怕的，如何减少这类物质对大气的污染已经成为一个亟待解决的问题。

## 第二次污染

上面我们谈到的粉尘，二氧化硫、一氧化碳、氮氧化物和碳氢化合物等大气污染物，都是化石燃料的燃烧、工业生产过程、交通运输工具等直接向大气中排放的有害物质，统称为一次污染物。一次污染物中的某些物质，在一定的条件下，会在大气中发生化学反应，生成新的有害物质，这叫做二次污染，光化学烟雾和酸雨就属于二次污染，它们的危害甚至超过了一次污染物。

前面我们已经提到世界五大公害事件，其中有一件就是 1946 年发生的美国洛杉矶光化学烟雾事件。什么是光化学烟雾？顾名思义，它是指在阳光的参与下一些物质发生化学变化所产生的烟雾，是一种浅蓝色的有毒的烟雾，由于这种烟雾首先发生在洛杉矶，所以又叫洛杉矶烟雾。

光化学烟雾形成的机理十分复杂，概括地说，它是氮氧化物和碳氢化合物第一次污染物在太阳光中的紫外线作用下，发生光化学反应生成的二次污染物。据科学家研究，认为主要的光化学反应有十几种，通过反应生成了一系列氧化能力很强、毒性很大的物质，其中以臭氧最多，约占 85% 至 90%，其次是过氧乙酰硝酸酯，俗称 PAN，还有少量醛、酮等物质。

由以上光化学烟雾形成的机理和条件来看，就不难理解为什么光化学烟雾多发生在工业发达、汽车很多的大城市。洛杉矶是美国的第三大城市，还是有名的汽车城，在那里，工厂林立的烟囱、飞驰的几百万辆汽车不断地向大气排放氮氧化物和碳氢化合物，再加上那里气候干燥，天气晴朗，所以比较容易形成光化学烟雾。在 1946 年首次出现光化学烟雾以来，又多次发生这种灾害，比较严重的是 1954 年 12 月的那一次，当地有 400 多个 65 岁以上的老人死于非命，郊区的农业生产也受到巨大损失。除美国外，世界上其它许多国家的大城市也发生过光化学烟雾。1970 年夏季，全世界有五大城市几乎同时遭受光化学烟雾的袭击。这五大城市是美国的纽约和洛杉矶、日本的东京、意大利的米兰和阿根廷的布宜诺斯艾利斯。我国的兰州西固石油化工地区，1974 年也出现过光化学烟雾。

光化学烟雾的危害主要表现为对人眼有强烈的刺激作用，引起红肿流泪。据有关资料报道，美国加利福尼亚州的某些城市，有将近 3 / 4 的居民患有程度不同的眼病，这和光化学烟雾的发生有密切关系。光化学烟雾对鼻、咽喉、气管和肺部也有刺激作用，并能使哮喘病人发病，使慢性呼吸系统的疾病加剧，另外，对诱发癌症也能起到一定作用。光化学烟雾的主要成分臭氧和过氧乙酰硝酸酯对植物都有侵害作用。光化学烟雾污染严重时，还会造成树木干枯死亡。

二氧化硫、氮氧化物和二氧化碳等一次污染物在大气中会进一步变化，以酸雨的形式造成第二次污染。什么是酸雨？按照国际上的统一规定，把 pH 值小于 5.6 的酸性降水称为酸雨，包括液态的雨和雾，固态的雪和雹等。二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮等都是酸性氧化物，这几种酸性氧化物在一定

条件下，最终变成了硫酸、硝酸或它们的盐类，溶于雨水增加了酸度（即降低了 pH 值），从而形成了酸雨。

酸雨最初发生于 50 年代美国加拿大交界的局部地区。近二三十年来，由于化石燃料的消耗量剧增，冶炼硫化物矿石工业的规模不断扩大，进入大气的二氧化硫、氮氧化物、二氧化碳等酸性物质的量不断增加，酸性降水的范围和地区也越来越大。目前，酸雨已成为一种范围广泛、跨越国界的大气污染现象。特别是北美、西欧和日本，酸雨已成为一个令人头痛的环境污染问题，有些地区酸性降水的 pH 值已降到 4 以下。我国每年排入大气的二氧化硫有 1000 多万吨，是世界上排放量较大的国家之一，氮氧化物也越来越多，因此，近年来得到的资料表明，我国已有不少城市和地区降过酸雨。

酸雨的危害性很大：首先，它破坏土壤，危害植物的生长。酸雨下到地里，可以使土壤酸化，并把钙、镁、钾、磷等养分溶解带走，使土壤日趋贫瘠。酸雨降到农作物或树木的叶面上，可直接进入植物体中，危害植物的生长。其次，酸雨降到河流湖泊里，严重危害水生动植物的生长。有资料表明，世界上已有不少湖泊，由于水体严重酸化，鱼类已经大大减少甚至绝迹。第三，酸雨对人类也有直接危害，它会刺激人的皮肤，诱发皮肤病。另外，酸雨中的硫酸雾和硫酸盐毒性很大，它的微粒能侵入肺的深部组织，引起肺水肿和肺硬化。第四，酸雨能腐蚀金属制品、油漆、皮革、纺织品和含碳酸盐的建筑材料，在某些国家和地区，由此造成的经济损失是巨大的。例如瑞典，仅城市地区每年因金属物品受腐蚀而造成的损失，就达 20 亿美元。一些蜚声世界的名胜古迹、艺术珍品也遭到了污损，我国北京的故宫、天坛等处的某些露天汉白玉浮雕，也因受到酸雾的侵袭，轮廓变得越来越不清晰。由于近年来酸雨的危害日趋广泛和严重，有人已经惊呼，它已成为 80 年代最严重的环境污染，人类必须认真对待。

总之，进入大气并造成污染的物质是相当多的，迄今还没有很完全和确切的统计，但是，已经造成危害并为人们注意的至少有 100 多种。除了上面我们谈到的那几种数量最多、危害最严重的污染物以外，比较常见的还有氯化物、氰化物、石棉粉尘、铍、砷、铅、镉等各种金属粉尘，以及放射性污染。这些物质都能严重污染空气，并对人体造成特别的损害。另外，有恶臭气味的物质也是空气的一种特殊污染物，我们在这里略作介绍。

恶臭是使人厌恶的臭味，有臭味的物质很多，一部分无机物和大多数有机物都有臭味，对人类健康危害较大的有硫醇类、氨、硫化氢、甲基硫、三甲胺、甲醛、苯乙烯、酚等几十种。这些物质各有其特殊的臭味，如硫化氢有像臭鸡蛋一样的臭味，硫醇奇臭难闻，类似黄鼠狼的屁臭。恶臭物质能刺激人的神经，对人体的呼吸、循环和消化系统也有一定影响。如果经常受到恶臭物质的刺激，能使人的内分泌系统失调，影响机体的代谢活动，甚至中毒。恶臭除了污染大气以外，还能污染水体，使水变臭，危害鱼类等水生生物的生长，甚至使鱼产生异臭，不能食用。因此，恶臭也已成为各国一大公害，引起了人们的重视。

## 水环境化学

### 水与环境

水，晶莹的露珠，涓涓的细流，一泻千里的江河，浩瀚的大海……，千百年来，诗人歌颂它，文学家赞美它，画家为它陶醉，摄影家更经常把它选入自己的镜头。希腊诗人班达尔曾赞美“水是万物中最美好的东西”。的确，人类的发展与进步都与水有密切关系。我们中华民族就是在奔腾的黄河岸边发展起来的，经常将黄河作为自己的象征，赞美它，保卫它。水是地球上一切生物和人类赖以生存的必不可少的条件，是构成生物体的基本要素之一。例如，水占水母体重的90%以上，占鱼体重的80%，占陆生生物体重的50%，人体的 $\frac{2}{3}$ 也是由水组成的。

在生物体的新陈代谢过程中，水起着交换介质的作用，在输送养分和排泄废物等过程中，水参与了一系列生理生化反应，维持了生命的活力。正是由于水在生物体内的循环作用，才使生物体得以发生和发展。由此可见，水是生命发生、发育和繁衍的源泉。如果没有水，那么地球将成为一个死寂的星球，没有生命的存在。

我们知道，由于有了海洋，生命才赖以产生和存在；由于臭氧层的产生和地球表面环境的发展，才使水生生物登陆并获得空前的发展。现在，陆地生物已进化发展得十分高级，出现了人类这一“万物之灵”，但是，水下仍然是丰富多采，万物峥嵘的世界。当严冬降临，千里冰封，万里雪飘的时候，冰层下的鱼儿仍然往来不绝，熙熙攘攘，一片喧闹之声。这是由于水有一种独特的性质，即它在4℃时具有最大的比重。当气温降到0℃以下结冰时，比重小的冰则浮在水面，而4℃的水却总是在冰层之下，为鱼类提供了生存的“家”。

在我们生存的地球上，水资源极为丰富。地球上的水总量约有13亿6千万千米<sup>3</sup>，如果将这些水均匀地分布到地球表面上，那么地球表面上的平均水深可达3000米。地球的表面积约有5.1亿千米<sup>2</sup>，其中海洋约有3.6亿千米<sup>2</sup>，占地球表面积的71%。因此，海洋是无比巨大的天然水库。此外，还有不足3%的水分布在陆地上，包括江河、湖泊、高山的冰冠和地下水等。这部分水量虽少，但与人类的生活关系却最为密切。

水是一种宝贵的自然资源，是保证国民经济发展与维持人民生活需要的最重要物质基础之一。随着社会的发展、人口的增加以及人民生活水平的提高，人们的生活用水量正在不断地增加。此外，工业用水比居民耗水还要多得多。炼一吨钢需水20~40吨，生产一吨人造纤维约耗水1200~1800吨，而生产1吨合成橡胶竟需要2750吨水……。农业的用水似乎更为可观。农作物在生长期内的用水量，小麦是345—506米<sup>3</sup>/吨，棉花是333~400米<sup>3</sup>/吨，甜菜是466~600米<sup>3</sup>/吨，而生产一吨甘蔗所需的水量竟是它自重的1800倍。所以“水利是农业的命脉”，农业用水量占人类所有活动总用水量的60%~80%。

河流湖泊和广阔的海洋为人类提供了丰富、鲜美的食物。据联合国粮农组织1971年的统计资料，人类的食物收获为粮食 $1770 \times 10^6$ 吨（干品 $1220 \times 10^6$ 吨）、动物性食物 $500 \times 10^6$ 吨（干品 $72.7 \times 10^6$ 吨）、水产品食物 $96 \times 10^6$ 吨（干品 $17 \times 10^6$ 吨）。在水产品食物中，88%来自海洋。海洋为人

类提供食物的潜力很大，它将是人类食用蛋白的主要来源之一。我国的海洋渔业也得到蓬勃的发展，为我国人民提供了鲜美的水产食品。

## 水体的污染

自然界的水通过蒸发、凝结、降水、渗透和径流等作用，不断进行着循环。

随着地球上人口的剧增与工农业生产的迅速发展，人类正在干预水的正常循环过程。例如，大面积的森林被砍伐殆尽，许多草原被开垦，使植被遭到破坏，造成降水减少，水土流失增加，甚至造成沙漠化。又如修堤筑坝，兴修水利，围湖垦荒等，都对水的惯常循环有一定影响。现在，人类对海水资源的开发与利用已影响到水的循环，造成某些地区缺水，地面下沉，或者使水质恶化。

水是由氢和氧组成的最简单也是最为人们熟识的化合物之一。水的物理性质和化学性质都随温度而变化。如水的密度和表面张力都是温度的函数。水的极性和氢键缔合现象更是水的重要的物理化学性质。由于水有很大的热容量，因此自然界的水，主要是海洋，可以调节气候和温度。水的热容量大的性质亦被用于工农业生产中，经常用水作热的传输和储存物质。

水的另一个十分重要的特性是能电离为氢离子 ( $H^+$ ) 和氢氧根离子 ( $OH^-$ )，其电离方程式为： $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

从水的电离方程式看出，水具有弱酸性与弱碱性。事实上，水的许多重要性质都与水的离解作用有关。水溶液的酸性和碱性取决于其中氢离子的浓度。通常用其对数值来表示酸碱性，即所谓 pH 值。

纯水在 25℃ 时，其氢离子浓度与氢氧离子浓度相等，此时溶液呈中性，所以  $pH=7.00$  表示中性，大于 7 的为碱性，小于 7 的为酸性。

水中的杂质对 pH 值有较大的影响。例如一些金属离子作为氢氧化物从溶液中沉淀出来时，就会受到溶液的 pH 值的影响。

在自然界，完全纯净的水几乎是没的，水中总会含有某些杂质。例如，在河水中一般都含有无机离子，其含量在 100 ~ 200 毫克 / 升左右。所含的主要无机离子有  $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $Cl^-$  等，其中  $SO_4^{2-}$  的含量一般都比较较高。

据测定，雨水的 pH 值一般在 5.5 ~ 7.0 之间。雨水的含盐量一般是 5 ~ 50 毫克 / 升左右。雨水所含物质与地区有关。海边的雨水盐分与海水相似，以  $Na^+$  和  $Cl^-$  为主；在内陆则与河水相似，以  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  为主。一般来说，雨水中的  $SO_4^{2-}$  含量有些偏高，有时还含有  $NO_3^-$ 。雨水中的溶解气体如氧和二氧化碳常常是饱和的。

在广阔的海洋里，海水表层的 pH 值大约在 8.1 ~ 8.3 之间，深层海水的 pH 值稍为低一些，约在 7.8 左右。海水含有的主要无机离子是  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$  等。海水含盐量特别高，可达 34% ~ 36% 左右。

水体中存在的有机物亦很多，主要来源于水生动物植物的残骸和工农业生产活动中排放到水中的大量有机物。水体受有机物污染的一个重要特征是消耗水体中的溶解氧。因此，人们用化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD)、

总有机碳 (TOC) 和总需氧量 (TOD) 作为表示水质污染的指标。

在通常情况下,地表水中的氮化物如  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和磷化物如  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  等的含量极微,这时水体的质量良好。一般来说,如果水体中的总含磷量超过 20 毫克/米<sup>3</sup>,无机氮超过 300 毫克/米<sup>3</sup>,那么这种水体就被认为已处于富营养状态。

水环境一般指江河湖海,地下水等水体本身,以及水体中的悬浮物、底泥,甚至还包括水生生物等。

水体具有净化污染物的能力,叫自净作用,即污染物在水中自然地降低浓度的现象。河流在流动过程中,可将污染物稀释,使之扩散,这是物理净化过程;污染物在水中发生氧化、还原或分解等化学过程,这称为化学净化;水中微生物对有机污染物的氧化、还原、分解的过程则是生物净化作用。当污染物排放到水体中的量太大,超过了水体的自净能力,从而使水质恶化的现象就是人们常说的水污染。

我国水资源比较丰富。全国地面水径流量为 2.6 万亿米<sup>3</sup>/年,居世界第三位。但是,按人口计算的径流量仅仅 2,700 米<sup>3</sup>/人,约为世界各国按人口计算的平均径流量 10,000 米<sup>3</sup>/人的 1/4。由于降雨量主要集中在夏季,又多集中在长江以南,因此广大的北方和大西北经常受到干旱的威胁。目前,我国仅工业排放的污水就达每天 7000 多万吨,而且由于管理落后,大多数污水不加严格处理,任意排放,使水源受到不同程度的污染。

我国的水污染比较普遍。根据对全国 30 条主要河流和湖泊的初步评价,仅以一些主要污染物为污染参数来看,从东北的第二松花江、辽河到苏南的大运河、黄浦江,南到珠江等河流,都已受到污染。长江虽然流量大,自净能力强,但江面上已有数十处污染带。长江的干流湘江的局部江段有较严重污染。作为数百万居民饮用水源的黄浦江,每天要接纳 280 万吨工业和城市污水,一到夏季,江水就变黑发臭。

湖泊也不同程度地受到污染,如云南的滇池等都已受到多种污染物的污染。此外,不仅地面水受污染,连地下水也有污染问题。通过对全国 44 个城市地下水的调查证明,有 41 个城市的地下水有污染物,而且一些有害物质的含量已超过了饮用水水质标准。

水污染不仅对人体有害,而且对工农业生产和渔业、水产业造成很大损失。仅就我国淡水鱼的捕获量来说,在 50 年代为 60 万吨,到 60 年代下降到 40 万吨,70 年代只有 30 万吨了。造成渔业捕获量下降的直接原因之一就是水体受到了严重污染。

随着现代工业和农牧业的发展,特别是化肥工业的突飞猛进,有越来越多的氮磷等肥料被生产和使用,于是排到水体的氮磷物质增加。氮和磷过多地进入水体后,增加水中养分,发生所谓的“富营养化”。水体的富营养化会导致藻类和水生植物茂长,从而过分消耗水中的溶解氧,造成水中缺氧,使水中鱼类等缺氧死亡。富营养化是水体衰老的一种现象,特别是湖泊、水库、海湾里都可能发生富营养现象。

水体污染物质可谓成千上万,污染最多范围也最广的主要是酚、氰卤代烃和重金属等。这些物质也是目前研究和了解较多的物质。

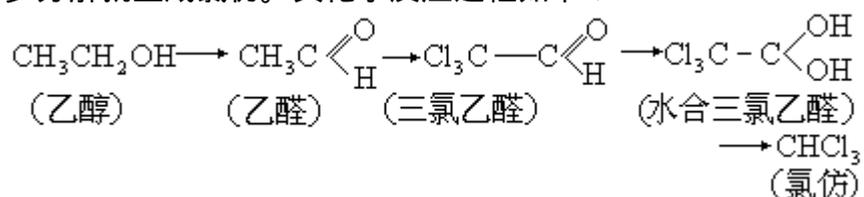
饮用水的重要性是不言而喻的。每人每日饮水约 2 千克。饮用水的水质如何与人的健康关系最为密切,所谓“病从口入”,水质也是一个重要因素。

在城市饮用水中，要用氯进行消毒灭菌。氯与水中所含的微量有机物作用会生成卤化物。据美国对近 80 个城市饮用水氯化处理进行的调查表明，处理后的饮用水都普遍地存在着 4 种三卤甲烷：氯仿、一溴二氯甲烷、一氯二溴甲烷、溴仿。

生物试验现已证明，某些卤代烷在较大剂量时显示致癌作用，因此饮用水中的卤代烃问题特别引人注意。在世界各国的饮水中，都在不同程度上检测到有卤代烃存在，而且主要是三卤代甲烷。

如前所述，由于饮用水中含有有机物，故在氯化时生成含氯的有机化合物。饮用水中的溴化物也许是由于用于消毒的液氯中含有微量的溴，因而在氯化过程中同时生成微量的溴化合物。此外，饮水中的卤化物还来源于大气和地面环境中的一些含卤化合物，如有机氯农药通过降雨和地面径流而进入水体。其次某些含有卤代烃的工业废水直接污染水源，也会使水中含有这类物质。

关于城市饮用水中因氯化而生成三卤甲烷的机理，可能是这样一种情况：在水体中存在着乙醇、乙醛、乙酰苯、丙酮、腐植酸有机物等，尤其是一些乙醇前体物，在氯化过程中，乙醇前体物被氧化成乙醛，然后再与游离的氯作用生成三氯乙醛，再与水作用生成水合三氯乙醛，这种水合三氯乙醛再进一步分解就生成氯仿。其化学反应过程如下：



水中卤代烃的生成还受各种因素的影响：首先是水源中有机物的浓度。如果水源中有机物浓度较高，那么氯化后生成的卤代烃也较多；其次还与处理饮用水时所用的氯量有关。在氯化过程中用的氯量越大，氯化后生成的卤代烃量亦相应地较大。此外，卤代烃的生成还与水源的种类和水处理时的条件有关。一般地下水源的水经处理后含卤代烃较少。

饮用水中卤化烃的含量很低，一般在 ppb 级的水平，甚至低至 ppt 级的水平。但是由于饮用水与人体健康显而易见的密切关系，因此，这极其微量的物质亦成为人们关注的问题。

酚是普遍存在于水体的一类有机化合物，是水体的重要污染物之一。在化工生产过程如苯酚的合成、石油裂解、聚酰胺纤维的合成、合成染料等等生产过程中，往往产生许多种酚类化合物并随废水排放到水域中。

水体中的酚类化合物如同其它有机物一样，也会发生一系列的生物氧化与化学氧化等作用，最后可降解为简单的化合物。

在天然水体中，酚类化合物的分解主要是生物化学氧化作用。生物化学氧化过程极为复杂，不同化学结构的酚在生物氧化过程中还具有不同的氧化速度。

水体中酚类化合物的生物氧化分解速度受很多因素的影响。如酚的羟基 (OH) 的数目和羟基的位置，酚的起始浓度，水体的温度，pH 值以及微生物条件等都对之有影响。譬如已发现二元酚、三元酚和萘酚在水体中比相应的一元酚具有更大的化学稳定性，不易于分解，而且萘酚羟基衍生物的分解速度又要比二元酚和三元酚更加缓慢。

酚在水体中的分解速度与其起始浓度有关。对于挥发酚来说，在有利于微生物活动的条件下，在一定的浓度范围内，随着起始浓度的增加而有利于酚的分解。但是，当水体中酚的浓度超过一定范围之后，酚的浓度增加反而导致分解速度下降。这是由于高浓度的酚能抑制和杀害水体中的微生物，同时水体中高浓度的酚本身也会消耗掉大量的溶解氧，从而显著地减慢了酚的转化过程。对于非挥发性的酚来说，随着起始浓度的增加，其分解速度明显下降。例如萘酚在 25℃ 温度条件下分解，如果起始浓度为 1 毫克 / 升，β-萘酚经 13 昼夜，α-萘酚经 17 昼夜，就能完全被分解掉。可是，当两种酚的浓度增加到 5 毫克 / 升时，在同样的温度和时间内，两种酚都只能被分解掉 60%。

关于温度对生物氧化分解速度的影响，则无论是挥发性的酚还是不挥发性的酚，在 0~30℃ 的温度范围内，其分解速度都是随水温的提高而加快。尤其是对苯二酚对水温的变化最为敏感。试验发现，酚类化合物最适宜的生化氧化分解温度是 15~25℃。水温低于 10℃，会降低微生物的活性。

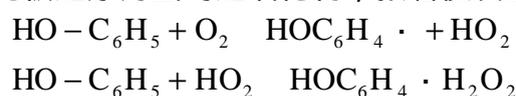
含有高浓度的其他污染物的水体中，由于影响水体中微生物的生活条件，因此也影响酚类的分解。所以从工矿企业排出的高浓度含酚废水，应当经过废水处理，使其中的非酚污染物和酚降到一定的浓度范围，再排放到天然水体中，才有利于酚的天然分解，才能充分利用自然净化能力，使有毒的酚类化合物转变为无机物。

酚除受到生物氧化外，还由水中的溶解氧进行化学氧化。酚的化学氧化是酚在水环境中转化的另一个重要途径。

酚类的化学氧化一般进行得比较缓慢。据研究发现，酚开始发生化学氧化时常需要“起爆作用”。在自然条件下，酚的化学氧化的“起爆作用”可通过阳光的紫外照射或过氧化物的作用而发生。经过起爆作用之后，便开始了酚的化学氧化过程。

酚在化学氧化过程中，主要是沿两条路线进行转化。一方面是生成一系列的氧化物，最终分解为碳酸、水和脂肪酸；另一条路线是发生缩合或聚合反应，结果生成古敏酸和其它更复杂而又相当稳定的有机化合物。如果水体处于 pH > 8 的碱性条件下，酚的缩合反应将占优势，于是便有古敏酸生成；如果水体处于 pH=7 的中性条件下，那么酚的芳香环就裂解，酚的氧化水解反应的几率就增加。由此可见，酚的化学氧化的转化方向取决于水体的 pH 值。

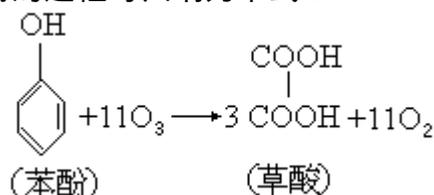
天然水中酚的化学氧化机制可能是这样一种情况，当水体中的酚被氧分子氧化时，氧分子先被还原为氢的过氧化物，接着便发生如下的化学反应：



从化学结构上看，由于苯酚的邻位和对位上的氢相当活跃，因而邻位和对位就成为苯酚的反应中心。当氧来氧化苯酚时，就可能生成邻苯二酚、对苯二酚以及极少量的连苯三酚。氧化产物之间的比例关系决定于氧化的条件。

酚在天然水体中的化学氧化的转化方向和氧化速度与水环境介质的一些因素有关。如水体的氧化还原电位，水的温度，氧的浓度，悬浮物的数量等。同时，酚在化学氧化过程中，水解因素起着重要作用。在某些过程中，水解反应甚至起着决定性作用。

酚不仅存在于化工和冶金等工业废水中，在饮用水中也存在着微量的酚类化合物。在水处理时，人们往往用臭氧做氧化剂来氧化水中的酚及其它有机化合物。臭氧氧化酚的过程可归纳为下式：



如果用高浓度的臭氧处理水时，还可使草酸被进一步氧化，最后生成无机化合物。

臭氧是一种强氧化剂，有破坏苯环的作用。在水处理工程中，常常用臭氧处理含有芳香化合物的一些有机废水，如印染工业废水、炼油废水和焦化废水等。

酚是水污染的一个重要的方面。在饮用水中，即使含有微量的酚，也会有一股难闻的特异气味，味觉与嗅觉均可感知。酚在水体中的最低感觉浓度是 0.25 ~ 4.0 毫克 / 升左右，特别是当饮用水进行氯化时，会产生一种像是医药味的 2, 4 - 二氯苯酚，人们对它的感觉浓度可低到 1ppb 的水平。酚是有毒物质，口服致死量为 530 毫克 / 千克体重左右，而且甲基酚和硝基酚对人体的毒性更大。据有关资料报道，酚还是一种化学助致癌剂。如果将高浓度的含酚废水排放到水域里，还会使水生生物受到污染和破坏。

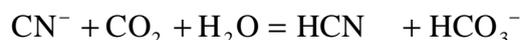
氰化物是水体的重要污染物之一。水体中的氰化物主要来自一些工矿企业所排放的含氰废水。

氰化物包括有无机氰、有机腈化物和以络合物存在的氰。如剧毒的氰化氢，又叫氰氢酸，是无机物。它能以任何比例与水混溶。有机腈化物随着分子量增加，在水体中的溶解度迅速降低。有机腈化物亦是有毒的，但不像无机氰那样剧烈。此外，氰离子 (CN<sup>-</sup>) 与几乎所有的重金属都能形成络合物。

天然水体中的氰化物在自然环境条件下，会发生一系列的物理化学和生物化学变化。很多氰化物最后转化为可溶性的氰化物，如氰氢酸 (HCN)。

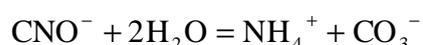
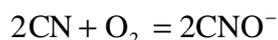
氰化物在水体中的转化受水环境条件的影响。主要影响因素是水中的氧和二氧化碳含量，水中含有的盐类，光照情况与温度以及水体中的微生物活动等。

氰化物在水体中最重要的转化行为是发生分解反应。在分解反应过程中，首先是氰化物与溶解于水体中的游离的二氧化碳作用生成氰氢酸而挥发。



水体中的氰化物经过这样的转化过程，大部分都挥发到大气里。

氰化物还能被溶于水的氧气所氧化，生成铵离子和碳酸离子。其反应如下：



这个反应表明，当氰化物进入天然水体之后，迅速地被氧化，并伴随着铵离子的生成。同时，铵离子在水中会被进一步氧化为亚硝酸盐。但亚硝酸盐在很长一段时期内不再被氧化，因而在水中保持一定的含量。

进一步的研究还表明，氰化物在水体中的氧化过程是生物化学氧化，而

不是简单的化学氧化。氧化过程受日光照射的影响。在一般情况下，微生物分解氧化氰化物的速度并不快，但在夏季阳光充足和水温较高时，微生物的生物化学分解速度加快。相反，冬季光照不足，水温降低，分解速度也降低。

此外，水体中氰化物的分解速度还与水体流动的速度有关。当水流速度缓慢时，氰化物的分解速度也慢；当水流较快时，分解速度也相应地加快。

各种金属离子的氰络合物在水体中显示不同的性质。锌的氰络合离子 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 在水溶液中很不稳定，易于形成游离的氰离子。因此 $Zn(CN)_4^{2-}$ 在水体中几乎类似于可溶于水的氰化物。它在水中分解之后，一部分形成挥发性的氰氢酸，另一部分被氧化为铵离子和碳酸根离子。铜氰络离子有几种形态： $Cu(CN)_2^-$ 、 $Cu(CN)_4^{2-}$ 、 $Cu(CN)_3^-$ 。这些铜氰络离子非常稳定。在微生物进行生化氧化时，铜离子能显著阻滞其氧化作用。只有当铜被转化为碱式碳酸盐时，氰化物才能被氧化。由于铜氰化物具有很大的毒性。分解速度又极其缓慢。因而含铜氰络合物的废水只有经过适当处理后方可排入天然水域。

氰化物是一种剧毒化学物质。水体中的氰对鱼类有很大的危害，当水体中的氰离子浓度达到 0.3—0.5 毫克 / 升时，就可使鱼类中毒死亡。

总之，无论是含酚废水还是含氰废水，都必须经过适当处理，达到排放水质标准，方可排放。

洗涤剂是一类极性很大的分子，分子的一端非常容易溶解于水，具有亲水性，叫做亲水基团。另一端则很容易溶解于油，具有疏水性，叫做疏水基团。洗涤剂的水溶性亲水基团有羟基、硫酸根及磺酸基，它们都可以形成相应的钠盐。合成洗涤剂主要有三种类型：阴离子型、阳离子型和非离子型。

合成洗涤剂中最广泛使用的是烷基苯磺酸钠 (ABS)，主要是由丙烯四聚合而制备。

由于烷基苯磺酸盐 ABS 是一种带有甲基支链的异烷烃，在水体中很难被微生物降解。因此，后来把洗涤剂的分子结构改变为具有长的直链烃。肥皂也是人们生活中用得比较多的一种洗涤剂。

实验证明，直链的烷基苯磺酸钠易于发生  $\beta$ -氧化而逐步降解，最后苯环被破坏。当河水中 LAS 的浓度为 5 毫克 / 升时，在 8 天之内就几乎完全被分解掉。

随同污水排入水体的洗涤剂，对水生生物尤其是鱼类，具有严重的危害。鱼主要是靠它的味觉器官觅食维持生存，而鱼的味觉器官味蕾组织中含有类脂质物质。由于洗涤剂对油质有很强的溶解能力，因此，水体中的洗涤剂就可能会对鱼的味觉器官味蕾组织细胞分离和脂质的溶出产生影响，从而使鱼的味觉器官迟钝，甚至丧失觅食能力。鱼的味觉器官不仅具有发现食物的机能，而且还具有识别水体中如酸、碱、重金属以及其他污染物的作用。如果鱼的味蕾遭受破坏，鱼就将会失去避开有毒污染物的能力。

洗涤剂是人们日常生活中经常接触的一种化学物质。稀的洗涤剂溶液附着在皮肤上，部分可被吸收，引起过敏症湿疹反应。经动物实验证明，洗涤剂 ANS 有致畸胎作用。水中溶解的洗涤剂浓度达到 10 毫克 / 升以上时，鱼类就难以生存。水中洗涤剂的浓度为 45 毫克 / 升时，水稻的生长将会受到严重的危害，甚至死亡。洗涤剂水污染的另一个问题是水体富营养化。由于洗涤剂中含有添加剂三聚磷酸钠，这种磷化物随洗涤剂排放到水里，是藻类的重要营养物，于是水面的藻类便迅速地大量繁殖生长，特别是海洋，海面浮游

生物大量孳生，它们死亡腐烂之后使海水染红，出现所谓的“红潮”现象。

石油是重要的能源之一。随着石油能源开发和利用以及石油化学工业的突飞猛进，也给环境造成了严重的影响。

石油，即原油，它是一种复杂的碳氢化合物的混合物。据现在所知，原油中所含化合物的数目几乎达百万种之多。一般地讲，原油可分为三大部分，即油、树脂和沥青。油是由烃类和少量含氮、硫、氧杂原子化合物组成的，烃约占总油量的 85% ~ 100%，其中又分成烷烃、芳烃和环烷烃。沥青和树脂的结构都十分复杂。

现代的石油化学工业都是规模庞大，厂房林立、产品繁多、成分复杂。仅仅是在石油裂解制烯烃生产所排放的废水中，就含有烃类、有机酸、盐类、醛类、氰化物、氨、各种聚合物和焦油等污染物。又如丙烯氨氧化制丙烯腈，排放的污染物就有丙烯腈、聚丙烯胺、丙烯醛，不饱和酮及其聚合物、氰醇、乙腈、氢氰酸、有机酸、硝酸盐和亚硝酸盐等。因此，石油化工污染物的种类多，数量大，造成环境的大面积污染。

随着海底石油的开发和石油海运事业的发展，石油对海洋的污染也日趋严重。据估计，每年通过各种途径进入海洋的石油和石油产品的总量约达 1 亿吨左右，约占世界石油总产量的 3%。烟波浩渺的海洋和人类美好的大自然环境，正在受到污染的威胁。根据海洋环境生态学的研究，一旦海洋遭受石油的污染，污染海域里的生物就必须经过 5 ~ 7 年之后才能重新繁殖。进入海洋的石油，虽然可以在海洋环境中氧化。但是，一升石油完全被氧化，往往需要消耗掉 40 万升海水中的溶解氧。海水中大量的溶解氧被消耗掉，势必造成海水缺氧，导致海洋生物死亡。石油污染了海洋，还可能会导致世界气候的异常。污染海洋的石油总是漂浮在海面上，形成一层闪闪发光的油膜和油斑。一吨石油在海面上形成的油膜可以覆盖 12 平方公里的海面。油膜把海水和大气隔开，破坏了海洋与大气之间的各种正常交换作用。尤其是海面上的油膜和油斑能够吸收太阳辐射能，使得海洋表层水温升高。例如，日本的伊势湾，受石油污染海域的水温较之没受污染的海域高出 3 。

总之，石油对海洋的污染，不仅破坏了优美的海洋环境，而且还会破坏海洋生物资源和海洋生态平衡，进而可能导致世界性的气候异常。因此，必须保护海洋环境，使浩瀚的海洋永远碧波荡漾，湛蓝澄清，造福人类。

在地球形成的过程中，海洋环境里始终存在着放射性物质。海洋中的天然放射性物质主要是钾，它占海水总放射性的 90% 以上。海洋的天然放射性大体可分为三部分：由铀 (U) 系、钍 (Th) 系、锕 (AC) 系物质来的放射性；钾-40 ( $^{40}\text{K}$ )、铷-87 ( $^{87}\text{Rb}$ ) 等单个放射性；碳-14 ( $^{14}\text{C}$ )、氚 ( $^3\text{H}$ ) 等及宇宙射线辐射形成的放射性。总共有几十种物质，它们都有一定的本底值。

环境中的天然放射性称为天然辐射本底。放射性污染物质则是指人类活动投入地球大气圈、岩石圈、生物圈和水圈的放射性物质。海洋环境中的放射性污染物主要来源于大气中核爆炸的降落物、原子能工业的放射性废物的排放、核动力舰船以及同位素实验装置的排出物。由核试验来源的放射性物质主要是铀-238、铀-235 和钚-239 的裂变物。据测定，在核试验后 10 年，仍一直有辐射存在，残留的放射性物质主要有铯-90、铯-137 和钡-147。核爆炸时由于诱发辐射而产生的放射性物质有氚、碳-14 和铟-65 及钴-60 等。由原子能工业和其它途径排入海洋环境中的放射性污染物有：铬-51、锰-54、镍-65、铜-64、铁-55、铁-54 等。在上述这些放射性污染物中，由于铯-90 和铯-137 的寿命

较长，因而也是最重要的污染物。

放射性物质在海洋中的迁移转化行为，取决于海洋的基本条件和放射性污染物本身的特性。在一般情况下，污染物进入海洋后，在海风、海浪和海流的作用下，被涡动扩散、稀释，同时也被海洋生物吸收、富集和沿着食物链转移。此外，污染物还在海洋中发生物理和化学的运转，例如被海洋中的胶体物质吸附，进行离子交换，或发生絮凝作用而沉降于海底。

放射性污染物在海洋中稀释的程度或扩散的范围，取决于多种因素。在海洋的上层和混合层，因有较大的表层流，因而进入表层的放射性物质可被迅速扩散到远离污染源的地方。一些溶于海水的放射性物质，也会被海洋的湍流和涡流迅速扩散。由于进入海洋的放射性污染物大部分是粒子的形态，因此易被吸附于悬浮颗粒物上，或者通过絮凝作用沉降于海底，或者被海流送到远方然后沉积。总之，海洋沉积物可看作是放射性物质的重要贮藏所。

但是，海洋沉积物吸附的放射性物质由于海流和海浪的冲击以及海洋底栖生物的活动，可能重新被释放出来，又在海水中扩散，再次污染海水。

活动于海洋环境中的生物对放射性有很强的富集作用。一些海洋浮游生物和藻类由于其体表面积大，因而易吸附放射性物质，同时，放射性物质还可通过鱼类的鳃、体表或饵料摄入体内而富集。不同的海洋生物对放射性物质有不同的选择性富集的能力，浓缩系数会由于生物种属、生物体部位和不同的放射性物质而有很大差异。一些底栖生物如贝类和海参等，浓集系数比较大。贝类对锶<sup>-90</sup>的浓缩为水体浓度的6倍，对镉-65的浓缩系数可高达4万倍。海参对铁<sup>-55</sup>的浓缩系数竟高达8万倍。

由于生活在海洋中的鱼、贝及藻类一般对放射性物质有较大的浓缩系数。因此，海洋一旦被放射性物质污染，这些海洋生物也就首当其冲受到影响。它们的体内浓集的污染物常比海水高几倍到几万倍，因此如果食用这种受污染的鱼、贝，就会摄入较高浓度的污染物，威胁人体健康。

放射性污染物对海洋鱼贝类的繁殖生长亦有影响。实验发现，放射性污染可能破坏雌雄个体的性腺，影响鱼卵的受精，从而影响鱼类的繁殖和生长。放射性污染对稚鱼的脊髓和神经的影响特别大。海水中的锶<sup>-90</sup>甚至可使某些鱼类死亡。

海洋中的放射性物质还可通过食物链转移到人体里，因此，对这类污染物在海洋中的运转，还需进行深入的了解。

## 土壤环境化学

### 土壤与环境

阳光灿烂，大地生辉，百花争艳，春意盎然……，人们用无比美好的语言来描述和赞美欣欣向荣的大地。的确，大地是万物生长之母，是一切生物的摇篮。在广阔无边的大地上，有滔滔的谷浪和茫茫的林海，有芬芳的果园和无边的森林，有高耸入云的连绵的峰峦和牛羊成群的广阔的草原。人类的一切文明和进步，都是在这大地的怀抱里生长起来的。

自从地球诞生以来，在漫长的岁月里，形成了大气、水体与地球的岩石圈。经过无数日晒风蚀，岩石风化形成了土壤。土壤为一切生物的生长和栖息提供了场所。而生物的作用更为土壤提供了有机质，于是使土壤更加肥沃，这就为更大量和种类繁多的生物的生存和繁衍创造了条件。现在，人们惯常所称的土壤多是指经过人类加工过的土壤。土壤是生物加工的产物，是生化过程的媒介，是生物活动的主要场所之一，也是一切植物生长的基础。

目前，世界上 32 亿公顷可耕地中已开垦利用了 15 亿公顷。但是由于自然力作用造成的风化和流失，由于人为活动造成的污染以及城市化、高速公路等侵吞肥沃的土地已使许多土壤逐渐地消失了。因此，了解土壤的特点，注意土壤环境的保护，是具有重要意义的。

总的说来，土壤是由无机物质和有机物质组成的。但是，由于土壤形成的客观条件千差万别，因此各种有机物质与矿物质在各种土壤中的含量也就有很大的差异。譬如，某些沙质土中所含的矿物质成分几乎高达百分之百，而某些泥炭土壤中的有机物质的含量竟在 95% 以上。土壤中的矿物成分又分为原生矿物质和次生矿物质两大类。土壤中的有机物质则包括植物和动物的残体以及活动在土壤层中的生物和微生物。腐烂的植物是土壤有机质的主要来源，并不断地被土壤微生物分解。因此，土壤的化学组成随地域和条件相差甚大。

根据地球化学的研究认为，原生矿物质是土壤各种化学元素的最初来源，它们构成土壤矿物质的大部分，土壤中主要原生矿物质的组成是石英、正长石、钠长石、钙长石、白云母、黑云母、角闪石、辉石及磷灰石、橄榄石等。但是，在土壤中最活跃的部分却是次生矿物和有机物质，它们对土壤的物理性质起着最重要的作用。土壤中主要次生矿物质的组成是高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石、褐铁石、水铅石等。土壤中粒径在 2 微米以下的次生矿物称为粘粒，或者叫做胶体粘粒，构成土壤粘粒部分的主要是高岭石、蒙脱石和伊利石。

土壤中主要的有机质来自植物成分，包括碳水化合物类、木质素类、蛋白质类及脂肪与蜡类等。碳水化合物是构成植物骨架的主要结构物质，它的主要成分是多糖类的纤维素，此外还有各种比较简单的糖类和淀粉类。在适宜的条件下，土壤中的微生物可把 60% ~ 70% 的纤维素分解掉，并以二氧化碳的形式释放出来，其余部分则被微生物吸收并形成微生物自己的物质。

在土壤的表层，有机物质的沉积现象表现得十分明显。水解土壤有机物，发现有大量的氨基酸存在。这说明土壤中的氮可能是以蛋白质（多肽）的形态而存在着。经分析证明，土壤中可能存在有大约 30 种左右的氨基酸，其中含量较多的有亮氨酸、缬氨酸、丙氨酸、丝氨酸、谷氨酸、天门冬氨酸、甘

氨酸等。据认为,氨基酸的含氮量约占土壤中总氮含量的 1/3 至 2/3 左右。

土壤颗粒重要的物理化学性质之一是带有电荷。在电场的作用下,悬浮液中的土壤颗粒分别向正极或负极移动。由于土壤的荷电性质,使得土壤对于阴离子或者阳离子产生吸附作用。此外,离子在土壤中的移动和扩散以及土壤的絮凝、膨胀和收缩等性质,都与土壤的带电性质有关。

土壤的电荷主要集中在粒径为 1 微米的土壤胶体颗粒部分。晶质粘粒矿物如蒙脱石、高岭石及水化云母和水铅石等构成了土壤的胶体晶核。在胶体晶核的外表面,包着铁、铝、硅、锰和钛等金属氧化物和水化氧化物,构成了所谓的无机胶体膜。如果在胶体晶核的外表面包围着腐植质等有机物质,这就构成了有机胶体膜。由于胶体的成份和特性不同,它们产生电荷的机制也就各不相同。土壤中的有机物腐植质、水铅石和非晶质的硅酸盐也带有负电荷,但所带负电荷的数量随介质的 pH 而改变;土壤中游离的氧化铁往往带有正电荷。特别是在酸性条件下,游离的氧化铁从介质中获得质子而使本身带有正电荷。

土壤的氧化还原性质是土壤的另一个极为重要的特性。据土壤化学家的研究表明,土壤中的无机元素主要是氧化形态占优势,在适当的条件下可以被还原为金属元素。土壤中的有机物质主要呈还原状态,同时在适当条件下会发生氧化作用。

土壤的氧化还原过程受气候条件、土壤中所含的水分以及土壤 pH 值等因素的影响。例如,在潮湿的高温气候条件下,土壤中的有机物质受土壤微生物的作用,可以迅速地被氧化为二氧化碳和水。在水分存在时,铁很容易被空气中的氧所氧化。

一般来说,在适当的浓度范围内,土壤中氧化形态的产物往往是植物养料的来源。至于还原产物,其在土壤中的浓度很低,而且对许多农作物来说,都是无益的。

土壤的另一个重要性质是其酸碱度问题,即 pH 值问题。影响土壤 pH 值的因素是多方面的。如果土壤中含有某些能改变土壤的氧化状态和还原状态的物质,就会使 pH 值升高或降低。典型的例子是酸性土壤受水浸渍后,可使其 pH 值升高,并很快使土壤处于还原体系。土壤 pH 值也受二氧化碳浓度的影响,土壤中二氧化碳的浓度越高,土壤的 pH 值就越低。此外,pH 值的变化还与土壤溶液中盐分浓度有关。

## 土壤的污染

土壤是构成环境的重要因素之一,同时也是一个非常复杂的物质体系。土壤的组成包括无机物质和有机物质,介乎生物界和非生物界之间,是固态、液态和气态三相共存的体系。从环境科学的角度来说,土壤是构成自然环境的大气圈、水圈、岩石圈和生物圈各个部分彼此联系和相互作用的场所,是物质和能量不断进行循环和交换的地方。

土壤也是生长五谷的地方。植物从土壤吸取营养物质,在阳光作用下进行光合作用,使无机物被转化为有机物,形成植物体本身。因此,土壤是植物营养的供给地。

土壤是由无机和有机物构成的复杂的胶体体系。我们知道,土壤的颗粒具有巨大的表面积,并带有电荷,故能吸附各种阳离子、阴离子及其它物质

分子。因此，土壤对一些物质有蓄积和贮存作用。可以说，土壤是许多物质的储存库。除此之外，土壤中还存在着种类繁多的微生物。微生物使进入土壤的各种物质（包括毒性物质）发生分解和转化。因此，土壤也具有净化环境污染物的作用。

土壤承纳着从各种渠道来的固体的、液体的以及气体的废物，经过土壤物理的、化学的和生物的作用，不断地发生稀释或富集，分解或化合，迁移或转化等作用，使其向其它环境介质传递或交换，完成全环境的循环过程。与此同时，也有一部分污染物残留在土壤里，从而造成土壤的污染。随着工农业生产的发展，进入土壤的污染物有日益增加的趋势。土壤被污染也使生长于其上的植物受到各种污染物的影响，或阻抑生长，或导致变异，严重者甚至可以致死。当然，土壤中的污染物也能被作物吸收，使污染物转移到粮食和蔬菜中，进而通过食物链进入牲畜或人体内，危及人体健康。因此，土壤污染是至关重要的问题。

化学污染物进入土壤的主要途径有不合理的施肥，过量使用高毒的化学农药，引污水灌田以及颗粒性空气污染物的沉降等。

随着世界人口的增加，对粮食的需求量也越来越大。为了在有限的土地上收获更多的粮食，合理地施用化肥是夺得高产的重要措施。化肥对农业的贡献是十分巨大的。

目前，全世界每年施用的化肥总量约在 1 亿吨以上，增收的粮食数也以亿吨计。但是，长期大量地施用化肥会导致土壤物理性质的改变，使土壤肥力下降，某些化肥成分的积累还会污染作物，使农产品质量下降。

通常，肥料中的氮在土壤硝酸菌作用下生成硝酸盐，植物（蔬菜、作物、牧草等）吸收硝酸盐后，由植物中的酶素将其还原为氨，再经光合作用生成有机酸、氨基酸和核酸等，进而高分子化而构成植物体。但是，当过量地施用氮肥或作物过分密植，都将妨碍植物正常的氮代谢过程，造成硝酸盐在植物体内的蓄积。在某些蔬菜中，硝酸盐的含量可达数千 ppm 的水平。

植物中的硝酸盐本身对人并无多大害处，但硝酸盐还原为亚硝酸盐后，无论对人和对牲畜都是有害的。亚硝酸盐除了与二级胺生成致癌的亚硝胺外，还可导致正铁血红蛋白症。正铁血红蛋白症是由于亚硝酸将血红蛋白中的二价铁氧化为三价铁，使血红蛋白失去携带氧气的功能，造成人体缺氧，严重者可以致死。特别是婴儿对亚硝酸盐的毒性更敏感，硝酸盐甚至能使小孩中毒。

牧草中高含量的硝酸盐对牛羊这类反刍动物是有害的。反刍动物胃内栖息着一些微生物，能将牧草中的硝酸盐还原为亚硝酸盐，在日本就曾发生过这类中毒事件。

目前，我国化肥的施用量还不算太大，也没有明显的环境影响。但是，随着生产的发展，化肥用量必将提高，因而有必要注意化肥的环境影响。世界各国现在对生物固氮极为重视。据估计，目前全世界的化肥总产量只及生物固氮量的  $1/40$ ，可见生物固氮量多么可观！科学家们认为，一旦生物固氮的研究获得突破并应用于农业生产，必将对人类进步产生不可估量的影响，也就从根本上解决了化肥的环境影响问题。

科学地进行污灌是农业增产的有效措施之一，同时也是利用土地处理污水的一种方法。污水在灌溉过程中，受到土壤的过滤、吸附和生物氧化作用，污水中的磷、氮、钾等营养物又被植物吸收和利用。我国到 1978 年，污灌面

积已增加到近 500 万亩，这对于粮食和蔬菜的增产起了很大作用。尤其在我国北方，水和肥都比较缺少，因此，污水既可作为肥源又可作为水源。

农田对污水的净化作用对改善环境质量有一定作用。例如，西安污灌区使渭河的污染大大减轻；沈阳的污灌使沈阳南塔水源及浑河水质明显好转；白洋淀上游保定市的截污灌区也使白洋淀水质大为改善。

但是，不适当的污灌会使农田生态系统受影响，甚至会造成土壤和作物的污染。1970 年，沈阳化工厂排放的污水中由于含有高浓度的 2,4-D ( $> 2.5$  毫克/升)，使灌区两万亩水稻发生“卷心病”。北京东南郊灌区也由于引用含过量的三氯乙醛的污水灌溉小麦，曾使 7000 多亩小麦受害 (1974 年)。1975 年，又有 5000 多亩小麦受害。1980 年，山东省文登县发生过 4.5 万亩作物受害事件，损失达 800 多万元。经研究查明，原来是土壤中的三氯乙醛在微生物的作用下，逐渐转化为三氯乙酸所引起的。三氯乙酸对农作物有强毒害作用，又在土壤中有一定的滞留期，从而对作物有较大危害。

工业废渣和城市垃圾是土壤的固体污染物，这些物质既不易蒸发挥散，又不易被土壤生物所分解，因而是一种能长期滞留在土壤中的污染物质。特别是这些固体废渣和垃圾随意堆放在土地上，任凭风吹雨淋和地面水的冲洗，大量的污染物随之而进入土壤，造成对土壤的污染。例如，在美国由于工业的迅速发展和大城市人口的高度集中，每年就约有 1 亿多吨的废物不能处理，运送到城市附近的农业土地上堆存起来，使之污染土壤。我国每年排放的各类工业废渣有几亿吨，历年积存的煤矸石达 10 亿多吨。我国的工业废渣综合利用的也不够。总之，随着工业的发展和城市人口的增加，固体废物对土壤的污染可能会日趋严重。因此，加强对固体废物的综合利用的研究，变废为宝，是搞好环境保护的重要措施之一。

雨水是土壤水分的主要来源。自从 50 年代以来，世界上很多地方降下酸性很强的雨水，称作“酸雨”。酸雨是煤和石油燃烧后，产生大量的硫氧化物和氮氧化物，再与空气中的水分作用，生成硫酸和硝酸。酸雨主要是硫酸和硝酸的稀溶液。同时，硫酸还会和大气中的氨生成硫酸铵。硫酸铵在大气中还会发生离解，它的离解产物会随同雨水降落到地面。

酸性雨水中还有盐酸以及许多有机酸，如醋酸、丁酸、甲酸、乳酸等。大气中的硫酸铵等颗粒物是很微小的，易于随空气的流动而作长距离的迁移。例如每年约有 1900 万吨含酸的污染气体从美国飘到加拿大，又有 400 万吨从加拿大飘到美国。

由于大气中酸度增加，也会使地表水质受到影响，土壤酸度增加。经过 15~20 年的观察表明，西欧雨水的平均 pH 值已从 6 降到 4 左右。也就是说，西欧雨水的酸度已增加 100 倍。欧洲酸雨的中心位于英格兰东南部、法国西北部以及比利时、卢森堡和荷兰等地，雨水的年平均 pH 值在 4.5~4.0 之间。土壤的酸化，会促进土壤中钙、镁、钾、磷等的溶解，增加其淋滤损失；它还会使土壤中有毒元素活化，使土壤微生物失去活力，因而造成土壤肥力的降低，增加风雨对土壤的侵蚀作用，致使土质恶化。由于土壤的酸化，会使得一些吸附于土壤颗粒中的金属溶解出来，如 pH 值在 4.5 时，铅就大量地溶解，这些溶出的金属随即或为作物吸收，或为水的污染物。研究发现，无鱼的湖水中含有过量的铅，酸化的水中含有汞和镉。金属从土壤中被溶解出来，还可能污染地下水。土壤的酸化直接影响到农作物和林木的生长。有人估计，在 70 年代，酸雨已使瑞典的林业收益每年减少 1%；在西德，大片的针叶林

发黄落叶，巴伐利亚就有 55000 公顷的林木处在危机之中。

上面所谈到的，只是一些化学污染物进入土壤，造成对土壤结构的破坏和降低土壤的肥力，有毒污染物影响并阻碍农作物和树木的正常生长。然而，生态平衡的破坏使表层土壤遭受严重的侵蚀。据估计，在通常的情况下，每年每公顷土地大约形成 3.75 吨的表层土，但是，每年每公顷土地却损失 30 吨的表层土。表层土的损失远远大于表层土的形成。农业的现代化往往还会加速土壤的贫瘠化，例如，美国每生产一吨粮食就要耗去 2 倍的表层土壤。有人估计，地球表面的一层薄薄的土壤，每年由于冲蚀损失的土壤高达 240 亿吨之多，损失肥料数千万吨。由于毁林开荒、开垦草原和山地、植被的破坏，我国局部地区表层土壤的流失也是严重的。黄河中游地区，每年每平方公里流失的土壤平均都达万吨以上。全国仅水土流失的泥沙每年就达 50 亿吨，相当于损失 4000 多万吨化肥。此外，草原的过度放牧导致草场退化，水涝灾害使土壤盐碱化，风沙的侵蚀使土壤沙漠化，这些因素都会使地球上肥沃的表层土壤受到破坏。由此可见，保持自然界生态系统的稳定与平衡，是保护土壤的重要环节。合理的开发和利用土地资源，植树造林，保护植被等是保护土壤的重要措施。

只要人类充分认识生态平衡的规律和掌握生物调节生态平衡的机理，积极创造条件，就可以使失调或破坏了生态平衡重新恢复起来。例如，澳大利亚为了发展畜牧业，引进了大量的牛羊。然而，意想不到的事情发生了。迅速发展起来的 4 亿 5 千万头牛，造成每天有数亿堆的牛屎排泄到草地上，使得大片大片的草地被牛粪盖得严严实实，牛粪风化后又干又硬，数年也难以分解。于是，牛粪阻碍牧草的生长，牧草枯死，绿色的草地出现了一块块秃斑。就这样，每年被牛粪毁坏的草地达 3 万 6 千亩，严重威胁澳大利亚畜牧业的发展。同时，牛粪又为苍蝇提供了孳生的条件，各种苍蝇大量滋生起来，传播疾病，危害人畜。

针对这个问题，生物学家们从生态学的角度决定放养蜣螂（俗名屎克螂），处理牛粪，从而间接消灭苍蝇。十多年来，澳大利亚从我国和其他地区引进了若干种蜣螂，每年在 300 个点放养 500 万只蜣螂，三年便见成效。因为蜣螂把刚排出的牛粪推滚成一个个的球团，然后埋贮在土壤里。这样，不但疏松了土壤结构，增加了土壤养分，促进了绿色植物的生长，而且还有效地控制了苍蝇的繁殖，使几乎濒于崩溃了的草原又重新长出嫩绿的牧草，而且牧草更加茂盛，产量翻了一番，澳大利亚的草原从此更加生机盎然。在保护和挽救澳大利亚的草原土壤和调节草原的生态平衡中，蜣螂竟作出了如此巨大的贡献。

## 环境中的化学元素

### 土壤和水中的元素

重金属的污染是一个很严重的问题。以重金属为代表的无机污染物，一旦进入环境后，不像有机污染物那样会在环境中分解，而有可能经久不衰。这虽然有化学形态方面的转变，但很多是不可逆的过程，因而不能从环境中消除其存在，而会长期残留于环境中。由各种途径进入人体的重金属，也不会在体内分解。因此，重金属的环境污染已引起人们的极大关注。

在讨论重金属在环境中的迁移转化之前，首先谈谈环境中的化学元素问题，特别是土壤中的化学元素。

土壤都是由岩石经过亿万年的风吹日晒雨淋逐渐风化形成的，因而土壤中亦含有大量的岩石成分——矿物质。因此，土壤成分中都包括许多矿物元素，诸如硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、汞、镉、铬、砷等。在环境科学上，通常把土壤原来由自然力形成的物质质量称为“本底值”，将土壤本身含有的化学元素就叫做元素本底值。

土壤的元素本底值是一项基本资料，只有掌握了它，才能准确地判定土壤环境是否受到污染以及污染的程度。

元素在同一剖面不同层次中的含量比较近；同一地区元素在成土母质相同的土壤间含量也比较近；但同一地区元素母质不同的土壤间含量的差别则往往较大。因此，土壤中元素的天然本底值取决于形成土壤的母质岩石以及在形成土壤时所经历的地球化学和土壤化学过程。在形成地壳的各种母质岩中，火成岩几乎占 95%，在其余的 5% 的沉积岩中，约有 80% 是页岩，15% 是砂岩，5% 是石灰岩。

地壳主要由氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁八种元素构成。其余的元素在地壳中的存在量甚微，因而称为微量元素。对于生物来说，微量元素亦有重要意义。地球上的大多数生物，无论是植物或动物都能直接或间接地从土壤中吸收和摄取这些微量元素。微量元素中有的生物体必需的，但有些则不是生物体需要的。即使是必需的微量元素，也必须保持在合理的水平上，过量存在与摄入或在生物体内蓄积，都会对生物的生长和发育有不良影响。因此，充分了解各种微量元素在土壤中的分布及其迁移转化行为，无疑是十分重要的。

地球上的水量主要是集中在海洋里。海水的化学组成和元素平衡问题，是海洋化学的重要内容之一。海水的化学元素，一方面是由陆地上岩石的风化通过河流而进入海洋，以及火山的喷出物等经由大气的传递而降落于海洋，另一方面，海水里的元素随同无机及有机的不溶性固体向海底沉降而被除去。海水中任何一种元素的含量，尤其是有地质和生物意义的元素，常常以复杂的方式随时间和空间（水平的和垂直的）而变化。微量元素在海水中存在的形态和含量已被广泛的研究和测定，在这方面已有许多资料数据，这对于了解海洋环境化学是很重要的。

决定海水中元素浓度的一个化学要素是溶解度，由于海水中的微量元素的浓度很低，大多数的微量元素都达不到不溶性化合物的溶度积，而呈不饱和状态。但是，钡则是一个例外。由于海水中的硫酸根离子的含量较高，因而硫酸钡处于平衡状态。由于海水中含有大量的氯离子，金、银、汞、铅等

元素与氯离子形成水溶性的氯化物络离子。海水中的微量元素，有的作为构成海洋生物的必须元素而转移到生物体中去，并且逐级转移，同时，这些生物的遗体及分解生成的固体物沉降到海底，在沉降过程中也会有微量元素溶解出来。海水中及海底的微量元素的溶出以及固定，与海洋环境的各种条件有关，因而，在不同地域的海水中或海底堆积物中，微量元素的浓度有明显的差异。随地域不同而浓度不同的元素有钴、银、镍等，但是，铟、钒、铯、铷、铀、钼等元素的含量与地域关系的差异不大。

就非污染的淡水而言，其重金属的含量大致一定，但它们的化学形态却有很大的不同。例如，天然水体中可溶性的铅、镉和锌的化学形态有颗粒状、离子形态、无机和有机络合物以及无机和有机胶体等。一般地说，金属化学元素对水生生物的毒性大小依次为  $Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr > Ni > Co$ ，许多实验说明，金属的离子形态要比与有机配位体结合的形态有毒。结合的络合物越稳定，其毒性也越低。

### 重金属的迁徙——汞、铬、镉、铅、砷

重金属的基本化学特性决定重金属在环境中的存在形式。重金属的基本化学特性主要是形成有机配位体和络合物、形成有机金属化合物和参与氧化还原反应。

形成络合物的电子供给体是水中或生物体内的氨基、羧基、磷酸根及 SH 等配位基，其结合有不可逆的，但是，原则上来讲是可逆的。

有机金属化合物是金属与碳原子共价结合所形成的化合物，与无机形态的化合物相比，其生理活性有显著的不同。

参加氧化还原反应的金属，由于其价态发生变化，因此，许多重金属的作用也相应地发生很大的变化。

总之，金属元素在环境中存在的形态和转化，是环境化学研究的重要课题之一。目前，研究最多的重金属是汞、镉、铬、铅和砷等。这些重金属是重要的环境污染物，对环境的污染具有潜在的危险性，所以受到人们特别优先的注意。

### 汞

地球岩石圈内汞的丰度约 0.03ppm。自然环境中汞的本底值不高，森林土壤约为 0.029 ~ 0.10ppm，耕作土壤约为 0.03 ~ 0.07ppm，粘质土壤约为 0.03 ~ 0.034ppm。土壤中的汞含量与土壤的形成过程及利用情况有关。

随着人类生产活动的不断发展，土壤中的汞含量也在逐渐地发生变化。汞及汞化物广泛地用在制碱、催化、仪表等工业中，因此含汞废水、废渣等均可进入土壤。含汞农药的使用则更直接地使土壤受到汞污染。

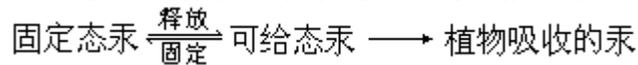
汞在土壤中的行为主要表现在土壤对汞的固定和释放作用上。汞的固定和释放受土壤条件的影响和制约。如土壤中腐殖质和粘粒的含量不同，对汞的固定作用也呈现出明显的差异。土壤中的腐殖质对汞有很大的亲和性，尤其在 pH 值较低时，汞更易于为土壤有机物所吸收。当 pH 值偏高时，土壤中矿物质对汞的吸附作用相应地增强。

土壤去除有机质后，对汞的固定作用会下降。由于土壤对汞有固定作用，

使得土壤中相当一部分汞转化为难溶的汞，不易为植物吸收，起到固定贮存的作用。因此可以说，土壤是汞的一个巨大的储存库。

在一定的条件下，土壤中固定态的汞还可能释放出来，转变为易于被作物吸收的可给态汞。

汞的释放不是单纯的化学过程，而是一个复杂的生物化学过程。用黄土作水稻和小麦的盆栽试验表明，作物各个生长时期，可给态的汞量是不同的，如拔节期达 14.4ppb，齐穗期为 6ppb。最后作物中的含汞量可高达 205ppb。土壤中汞的固定和释放以及作物吸收汞的过程可概括如下：



土壤中汞的固定与释放随条件不同而相互转化。为了减少汞对粮食的污染，往往对土壤采取适当的技术措施，使土壤中可给态的汞转化为固定态的汞。例如，施用磷肥一方面可增加土壤的磷素营养，同时还与土壤中的可给态汞作用而生成难溶性的磷酸汞，起固定汞的作用。施用含硫的有机肥料或者硫酸铵，在还原性条件下，也可将土壤中的汞转化为难溶的硫化汞。此外，在酸性土壤中施用石灰来调节土壤的酸度，也有利于形成难溶性的氧化汞。

汞在自然界分布很广，但一般丰度不高。水体中的汞浓度约在 ppb 级的水平。如河水中的汞浓度为 1.0ppb，海水中约为 0.3ppb，雨水中约为 0.2ppb 等。但是，受污染的水中浓度往往很高。污染水体中的汞主要来自工业排放的废水以及汞矿床的扩散等。

汞在水体中的存在形态与水体的氧化还原特性密切相关。汞在水体中可能存在的化学价态有零价的元素汞 ( $\text{Hg}^0$ )、一价的汞 ( $\text{Hg}^+$ )、二价的汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )。主要是元素汞和二价汞。由于汞有很高的电离势，因此它转化为离子的倾向小于其它金属。在水体还原性较高的区域中，汞不仅以络合物及沉淀存在，而且还可以还原为金属汞。在一般情况下，水体中的汞主要是金属汞、氯化汞和氢氧化汞。

水体中的无机汞可随着水的流动作迁移运动，或沉降于水底并吸附在底泥中。在微生物作用下，无机汞能够转化为有机汞，即主要转化为一甲基汞和二甲基汞。这就是所谓汞的甲基化作用。汞的甲基化作用可在厌氧条件下发生，也可在好氧条件下发生。在厌氧条件下，主要转化为二甲基汞。

二甲基汞难溶于水，但它具有挥发性，易于逸散到大气中。在弱酸性的水环境中，二甲基汞还可转化为一甲基汞；在好氧条件下，则主要转化为一甲基汞。一甲基汞是水溶性物质，易于被生物吸收而进入食物链。

当汞排入水体后，其中的一部分为硅藻等浮游生物吸收，而硅藻又是飞蚶等小昆虫的食物，汞于是随硅藻进入昆虫体内并积蓄起来。昆虫死亡后，沉入河底，成为石斑鱼等底层鱼的饵料，汞再次被富集。鳊鱼等食肉鱼类又以石斑鱼为食，于是再一次进行富集。最后，使鲶鱼体内的含汞量可高达 50 ~ 60 毫克 / 千克。比原来水体中的浓度高万倍以上，比一般鱼类体内含汞量亦高 900 多倍。一般来说，汞通过食物链富集可使某些生物体内的含汞量比水体中的浓度增加几倍至几十万倍。一般水生生物食物链是：浮游植物 浮游动物 贝类、虾、小鱼 大鱼。我国第二松花江汞污染也较严重，鱼体含汞平均达 0.74 毫克 / 千克。渔民含汞量已达到水误病患者的低限水平。这是一个很值得重视的问题。

汞可通过吸入、饮水和食物摄入，其中最主要的是通过食物链摄入。由

于甲基汞能在食物链中被高度浓集，因此，即使环境中甲基汞的浓度异常低微，通过食物链后，也能将较大量的甲基汞输送到人体内，从而造成巨大危害。

汞在体外与硫化物有高度亲和性，可结合成不溶解的硫化汞。汞进入人体后，也有类似的特性。汞离子与体内的巯基（-SH）有很强的亲和性，结合形成巯醇盐。体内含巯基最多的是蛋白质，如脑的灰质部分含量最多，因此汞也就最易积存在大脑中，引起以神经损害为主的病症。

急性汞中毒常由于误食含汞物质引起，表现为腹痛、呕吐、水和电解质丧失及休克等。若吸入高浓度的汞则可发生胸痛、咳嗽、呼吸困难等症状。

慢性汞中毒多由职业性接触引起，表现为神经系统症状和胃肠道反应。

环境污染导致的中毒以甲基汞中毒最为重要。由于甲基汞主要损害神经系统，因而出现诸如头痛、疲乏、健忘、情绪异常等一般症状，随后出现感觉异常、语言障碍、运动失调、视野缩小、听力障碍等甲基汞中毒症状。但是，接触甲基汞量即使很少而未出现中毒症状者，亦可能对身体造成潜在的危害。如妇女摄入少量甲基汞可导致流产、死产，或分娩的婴儿精神迟钝，甚至患先天性水俣病。在水俣病流行期间，曾出现过不少这类先天性痴呆儿。

汞污染造成的危害是骇人听闻的，因而有人将汞称为环境污染的“元凶”。

汞有机化后的甲基汞也有明显的致畸作用。曾有用甲基汞杀菌剂污染的种子喂猪，孕妇食用含汞猪肉后，其婴儿发生脑麻痹症状者。注射甲基汞也可引起子鼠严重畸形，体外实验还表明，有机汞可使淋巴细胞染色体碎裂。

## 铬

土壤中含铬最估计约为 100ppm 左右。不同类型的土壤含铬量的差异十分悬殊。大致范围在 5 ~ 3000ppm。

铬及铬化物在工业上应用较多，如印染、电镀、皮革、化工等行业，都有含铬的废水废渣排出，从而使局部地区受到铬的污染。

铬在土壤中的行为受土壤的 pH 值和氧化还原电位的制约。在正常的 pH 值和氧化还原电位（Eh）条件下，铬通常以四种化学状态存在着：三价态的铬有  $\text{Cr}^{3+}$  阳离子型和  $\text{CrO}_2^-$  阴离子型；六价态的铬有  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  型和  $\text{CrO}_4^{2-}$  型两种。在适当的土壤环境条件下，三价形态的铬和六价形态的铬可以互相转化。影响转化的主要因素是土壤的氧化还原状态。

一般情况下，土壤中的铬主要以三价态的难溶的氧化物形式存在着，它对作物的可给性比较低。一般在土壤中难以检测出六价态的铬，因为六价态的铬受有机质作用而转化为三价态。当土壤中有有机质含量大于 2% 以上时，六价态的铬几乎全部被还原为三价态。土壤中有有机质还原铬的能力随有机质含量的增加而增强。在种植作物的土壤中，一般都存在着有机质，特别是在大量施用有机肥料的土壤中，有机质更多，六价态的铬也就更难检出。

铬在土壤水溶液中的溶解度还取决于 pH 值。对于三价态的铬来说，当土壤水溶液的 pH 值上升到 4 以上时，三价铬的溶解度减小；当 pH 值达到 5.5 时，三价铬几乎完全沉淀。对于六价态的铬来说，在溶液中有铅存在时，当 pH 值增加到 4 ~ 5 以上，六价铬就开始沉淀析出；当 pH 值接近于 6 时，六价铬化物几乎完全不溶解，生成沉淀物。但是，当 pH 值上升到 8 以上时，六价

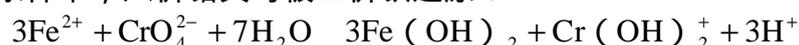
铬的溶解度又开始增大。从理论上讲，在通气良好的土壤中，三价铬有可能转化为六价铬，但在实际上，很少发现土壤中有六价铬存在。

土壤中的铬对农作物的影响与其价态有关。例如，在栽培水稻的水培中加入铬，发现 5ppm 的六价铬便开始对水稻的生长发生危害；10ppm 以上时可观察到明显的危害；六价铬的浓度进一步升高，便发生水稻枯死。然而三价铬的浓度达 50ppm 时方可观察到水稻的枯死现象。植物吸收了土壤中的铬以后，主要积蓄在茎叶里，籽实中的铬含量一般都很少。有人曾研究过用含铬废水灌溉的植物体的含铬量，与用河水灌溉的植物相比较，发现胡萝卜含铬要高 10 倍，白菜高 4 倍，番茄也高 4 倍。由于铬摄入过量是有毒的，因此我国规定灌溉污水中铬的含量不得超过 0.1 毫克 / 升。

铬在水环境中最重要的形态是价态转化，在水环境中，三价铬和六价铬互相之间可以发生价态转化。六价铬能被二价的铁、溶解的硫化物以及某些带巯基团的有机化合物还原为三价铬；同时，三价铬又能被水中的溶解氧缓慢地氧化为六价铬。如果水体的 pH 值为 6.5 ~ 8.5 时，三价铬可发生如下反应：



在同样条件下，六价铬又可被二价铁还原：



所以，水体中三价铬与六价铬存在着一个氧化还原的动态过程，不断变化着的水环境的复杂因素影响铬的迁移转化行为和状态分布。在江河中，一些难溶的三价的铬化物被水体中的固体物质吸附之后，主要以三价态的铬积累于河流的沉积物中。但是，如果水环境条件发生了变化，那么三价铬就开始转化为六价态的铬，变为可溶性的铬而在水中积累。因此，当我们测定或评价水体受铬的污染情况时，就不能仅仅根据水中六价铬的浓度水平作出评价，还要考虑到底质中难溶的三价铬的水平。也就是必须考虑到既包括三价铬又包括六价铬在内的总的含铬量。

海水含铬化物一般在 1ppb 级水平，主要是三价铬和六价铬。在海洋中，随着水深的增加，三价铬的浓度相应增加，这可能是由于海洋中有机物的还原作用使六价铬被还原所致。海洋底质对三价铬吸附较强烈，对六价铬吸附甚弱。当含有六价铬的废水排入海洋后，海水中的有机物能将六价铬迅速地还原为三价铬，而底质又把三价铬吸附并沉降到海底，因此，海水有相当可观的净化铬污染的能力。

经动物实验证实，铬化物的毒性与其存在的化学状态有关。六价铬比三价铬的毒性约高 100 倍左右。目前，铬被当作致癌的金属之一，除了六价的铬化物如三氧化铬、铬酸钙、铬酸锌外，三价的铬化物如三氧化二铬也对实验动物诱发出肺癌。因此，铬的污染是须认真对待的问题。我国的工业“三废”排放试行标准规定，六价铬的最高容许浓度为 0.5 毫克 / 升，而饮用水中六价铬不得超过 0.05 毫克 / 升。此外，由于铬可被植物吸收，因而也规定灌溉污水中的总铬量不得超过 0.1 毫克 / 升。

## 镉

在元素周期表中，镉与锌是同族元素。在天然矿物中，镉与锌、铅、铜、

锰等元素共生、主要以硫化镉和碳酸镉的形式存在于锌矿中。锌矿一般都含镉 0.1%~0.5%左右，有的甚至高达 2%~5%。因此在锌等金属冶炼过程中，就有镉化物排出，造成污染。

土壤中镉的浓度一般约为 0.4ppm 左右，受镉污染的土壤中含镉量可高达几十个 ppm。

同其它重金属污染物一样，水溶性的镉在土壤环境中的行为受土壤 pH 值和氧化还原电位等因素的制约。在不同的 pH 值和氧化还原电位的条件下，镉的溶解度是不断地变化的。一般水溶性镉的溶解度随土壤悬浮液中的氧化还原电位的增大而增加，并且随 pH 值的降低而相应地增加。镉的这种行为，可能是由于在低氧化还原电位的条件下生成硫化镉沉淀物所引起的。

土壤悬浮液中氧化还原电位的高低不仅影响镉等重金属的溶解度，而且还影响到植物对镉的吸收。例如，当土壤中的氧化还原电位在+200 至+400 毫伏和 pH 值在 5~8 的条件下，总的说来，水稻的总镉吸收情况是随氧化还原电位的增大和 pH 值的减小而相应地增加。镉在水稻中是很容易迁移的。如果镉被水稻的根组织吸收，镉能很快地从根部迁移到幼苗。水稻吸收的镉大部分积累在幼苗中，这可能是由于水溶性的镉容易随水分移动的缘故。

镉在地壳中的丰度为 0.2ppm 左右，海水中镉的丰度约为 0.11ppb。在大部分地面水体中，镉的浓度约为 1 微克 / 升。某些地方的自来水也含有镉，甚至达到几十个 ppb 水平，这是由自来水管道的镉污染引起。

镉同汞和铬一样，在水体中的迁移转化行为依赖于水体的 pH 值，胶体颗粒物对镉化物的吸附作用，水体的氧化还原电位特性等因素的影响。如水体中镉化物浓度的变化，在很大程度上受水体中各种氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硫化物的溶解度的制约。特别是镉的络合和螯合作用使镉化物溶于水，提高了镉在水中的溶解度。此外，土壤微粒、各种氧化物和氢氧化物形成的胶体颗粒物以及有机物腐植酸，都对水体中的镉化物有很强的吸附作用。显示出三氧化二铝 ( $Al_2O_3$ ) 与二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 对镉的吸附状态。

当水体的 pH 降到一定范围时，三氧化二铝和二氧化硅对镉呈负吸附状态，这表明，被这些氧化物吸附的镉在降低水体 pH 值的情况下，解吸而重新溶解到水体中。

水体中的有机物腐植酸对镉的吸附作用随着水体 pH 值的增加而加强，腐植酸对镉的吸附能力与含有羧基的合成吸附剂的吸附能力相似。

镉在水体中的状态分布也受水环境氧化还原电位的影响。如吸附在沉积物表面的镉化物，随着水体氧化性增强，会逐渐解吸而释放在水体中，从而增加了水体中镉的浓度。与此相反，如果水体的还原性增强，则有利于沉积物对镉的吸附。

镉化物是毒性很大的物质。水中含镉浓度达 0.2~1.1 毫克 / 升时，就可使鱼类死亡；即使饮水中镉浓度低至 0.1 毫克 / 升，也能在人体组织内积累，并导致疾病。我国规定，在工业车间排水口，镉及其无机化合物的最高容许排放浓度不得大于 0.1 毫克 / 升，而且不得以稀释方法代替必要的处理。

1944 年前后，在日本富山县神通川流域发现一种奇怪的“疼痛病”，后来患病的人逐渐增多。患者多为老年妇女，病状惨不忍睹。起初，患者开始腰痛、下肢肌肉痛，继则浑身骨节疼痛，稍受碰撞或咳嗽打喷嚏就可导致骨折，甚至一呼一吸都剧痛不已，到后来骨骼严重变形，在剧痛中悲惨致死。起初有人认为这可能是铅中毒引起，后来又认为是风湿病、骨软化、重金属

慢性中毒症等。直到 1968 年，日本才确认“骨痛病”是镉中毒引起的一种公害病。

镉主要通过饮水和食物摄入人体。在日本富山县骨痛病病区，井水中含镉 0.001ppm，河水含镉 0.001~0.009ppm，河流底质中含镉在 0.16~5.0ppm 范围。患病的妇女每日经消化道摄入的食品含镉达 0.6 毫克，从饮水摄入的镉达 1~1.4 毫克。镉也可经吸入而摄入人体，并且吸入后的吸收比食入后的吸收大得多，吸入的毒性比经口摄入的毒性大约 60 倍之多。从这点看，应当注意职业性的防护。此外，香烟也是人体摄入镉的重要途径。每支香烟含镉在 1 微克以上，有的高达 30 微克，据估计，每天吸 20 支烟的人吸入镉约 14~16 微克，而一般人经饮水摄入的镉量在 0~20 微克，因而吸烟的摄入量不可忽略。

在生产中，吸入大量镉尘或镉蒸气后，会引起急性中毒，表现为口干、头痛、眩晕、呼吸道刺激引起急性肺炎、肺水肿等，死亡率达 15%~20%。食入大量镉亦会引起中毒。

长期吸入低浓度的镉可导致慢性中毒。镉被吸入后，在肺细胞中沉积，然后通过血液进入肝和肾，引起肺气肿、肾功能损害、支气管炎、高血压、贫血等。镉的慢性中毒能在门牙和犬齿的根部出现黄色的“镉环”。经口长期摄入，也可在体内蓄积，引起中毒。上述的日本发生的“骨痛病”就是长期食入含镉的米与饮用含镉的水逐渐蓄积的结果，其潜伏期达 10~30 年。

此外，还发现镉有致癌、致畸和致突变作用。有调查发现，生产镉电池的工人易发生前列腺癌。有人指出，肾癌与接触镉密切相关。动物实验证实，氯化镉可引起大鼠胎仔的畸变。对骨痛病患者进行的研究亦表明，镉能引起人的染色体畸变。这些研究表明，镉除能引起骨痛病一类的慢性中毒症外，对人类还有更大的潜在性的危害。

## 铅

地球岩石圈内铅的丰度为 16ppm。土壤中含铅量一般为 16ppm 左右，已耕作的土地的含铅量约为 300ppm。由于铅早已被炼制出来并制成用品，因此铅对环境的污染已相当广泛。目前，由于把四乙基铅用作汽油的防爆剂，因而使大气里含有不少铅。土壤中的铅除天然本底外可能是由含铅的飘尘的降落，含铅的油漆等途径来的。

土壤中水溶性铅的浓度同样也受到土壤氧化还原电位和 pH 值的制约。水溶性铅的浓度随氧化还原电位和 pH 值的增大而逐渐减少。造成这种现象的原因是多方面的，但是以氢氧化铅  $Pb(OH)_2$  和碳酸铅  $PbCO_3$  形态而出现的铅沉淀，可能是支配土壤溶液中铅浓度的一个重要因素。

土壤的氧化还原电位不仅影响水溶性铅的溶度，而且还影响着植物对铅的吸收能力。例如，水稻对铅的总吸收量随着氧化还原电位和 pH 值的增加而相应地减少。

随着氧化还原电位和 pH 值的增加，水稻的根对铅的吸收也相应地减少。但是，当观察土壤的 pH 值对水稻幼苗中铅积累的作用时，发现 pH 值由 8 顺序降低到 5 时，水稻幼苗的铅积累相应地逐渐增加。因此，在酸性的土壤条件下，更有利于铅向水稻幼苗的迁移。据测定表明，土壤中含铅量为 41ppm 时，生长在其上的植物根部含铅量约为 42ppm，茎叶含铅量约为 6ppm。植物

生长的速度越快，其茎叶的含铅量就会越少。

由上可以看出，如果能采取有效的农业技术措施，合理地调整土壤环境的氧化还原电位与酸度，就有可能影响铅在土壤环境中的行为，有可能减少植物对铅的吸收。

在天然水体中，铅的含量一般都比较低，其浓度约为 0.001 ~ 0.01ppm，海水中的含铅量约在 0.01ppm 以下，河水中约为 0.005ppm。

铅同其它重金属元素一样，也在水体中发生溶解和络合作用，吸附和沉淀作用。

铅化物在水体中的吸附作用，受水环境的 pH 值的制约。例如，胶体颗粒物三氧化二铝和二氧化硅能有效地吸附水体中的铅化物。但是，当水体的 pH 值逐步降低时，三氧化二铝和二氧化硅对铅的吸附作用却呈现出负吸附现象，这时铅被脱附，即从固体吸附物上解脱而释放到水体中。与此相反，当水体 pH 值较高时，则铅就被这些氧化物所吸附。

水环境的氧化还原特性对铅在水体中的状态有重要影响。一般天然水体并不完全处于氧化还原的平衡状态。在港湾和湖泊的水体中，与大气相接触的表层水，沉积物界面处的底层水，这两种水层的氧化还原电位有着显著的差异，并表现出较大的氧化还原电位梯度，同时，氧化还原还与水体的物理扩散因素及水生生物的扩散情况有关。在大多数水生环境中，正二价态的铅 ( $Pb^{2+}$ ) 是铅的稳定氧化状态。随着水环境氧化还原电位的 pH 值的变化，对铅离子状态没有多大影响，但影响铅化物的其它阴离子基团。

铅及其化合物对人体的毒性与铅化物在体液中的溶解度有关。铅化物的溶解度越大，就越容易被吸收，同时铅化物的粒径越小，也越易于吸收，因而对人体的毒性也就越大。

铅是目前最为广泛的污染元素，它可经吸入以及饮水和食物摄入人体。铅及其化合物对人体很多系统都有毒性作用，最突出的是对造血系统、神经系统以及肾脏的毒害。

铅对造血系统的作用主要是抑制血红素合成和溶血，由此造成贫血；铅对神经系统的毒作用主要累及大脑、小脑，也侵犯脊髓和周围神经，神经细胞损伤以小脑皮质为重，这种损伤的机理还不十分清楚；铅对肾的影响可见可逆性近曲小管功能失调，对小有机分子再吸收障碍等。此外，铅还可能导致血管痉挛等病变，诸如腹绞痛、铅中毒性脑病、神经麻痹等，都可能都是由血管痉挛引起的。

目前，环境中的铅污染日益严重。越来越多的证据表明：慢性而长期地吸入铅，可引起一系列生理病理变化。即使摄入的铅的剂量不足以产生典型的临床症状，但对机体也有损害作用。如增加机体对感染的易感性，影响生殖与发育，造成女人的死胎、流产、早产、畸型以及婴儿精神滞呆等。

铅的最严重的危害可能是对儿童的慢性毒害作用。尤其重要的是儿童的大脑对铅损害的敏感性要比成人高得多。据调查，铅污染导致儿童智力低下，心理异常，学习成绩下降以及一些行为上的障碍。这个问题已引起广泛的社会注意。

考古学家曾发现，古罗马贵族的尸体上常有硫化铅的黑斑。经考证，原来古罗马贵族曾用铅做自来水管，水中溶解的氧与铅起化学反应，生成微溶于水的氢氧化铅。铅经饮食被摄入人体后，就取代骨中的钙而积存在骨骼中。人死后，尸体腐烂产生的硫化氢与骨骼中的铅形成硫化铅。在古罗马，贵族

方可享用铅制品，如铅制器皿、妇女装饰品、加铅丹（ $Pb_2O_4$ ）的葡萄酱等，这就使古罗马贵族受到铅的毒害。铅中毒除引起神经损害外，还会引起畸胎、流产和不育，即使婴儿长大，也是低能儿。由于铅的毒害，古罗马贵族的出生率低。有人认为，这对古罗马帝国的衰落有一定影响。据报道，蓄电池厂工人接触中等剂量铅蒸气一个月，发现细胞染色体断裂的畸变率增加。因此，铅的广泛污染确实值得注意。

## 砷

砷是广泛地分布于自然界的一种化学元素，无论土壤，人体或者动、植物体内都含有微量的砷。地壳含砷约为 2~5ppm，一般土壤中砷的含量约为 1~30ppm，而使用过含砷农药的土壤里砷往往可以积累到 50ppm 以上。按照土壤的性质来说，腐植土中含砷量较高，砂土的含砷量则较低，也就是说，含有机质成分高的土壤里砷含量也都比较高。表层土壤里的砷，易于被空气氧化，主要形成毒性较低的砷酸盐化学形态，大部分砷化物与土壤胶体和有机物相结合而存在于土壤中，而且水溶性的砷化物极少。

砷在土壤中的化学形态与土壤的氧化还原电位关系密切。在一般情况下，旱田土壤中的砷主要以砷酸形式存在，渍水土壤中由于氧化还原电位降低，因而砷主要以亚砷酸的形态存在。亚砷酸（ $H_3AsO_3$ ）的毒性要比砷酸（ $H_3AsO_4$ ）大得多。由此可见，当土壤处于氧化状态时，土壤中的砷主要是以五价态的砷酸存在，它的毒性较小，而当土壤处于渍水的还原状态时，砷酸就被还原为亚砷酸，砷就以三价态的亚砷酸存在，其毒性就剧烈增加。

土壤的氧化还原电位取决于土壤整个体系的氧化还原电位，而与土壤中的各个氧化物质和还原物质无关，也就是说，完全受土壤中处于氧化状态的元素和化合物以及处于还原状态的元素和化合物的总体所支配。因此，上述方程的氧化还原电位还不能反映出土壤体系中的砷酸和亚砷酸的比率关系。实际上，土壤的氧化还原电位和砷酸与亚砷酸的比例关系极为复杂。在作土壤的培养试验时，当氧化还原电位约为零毫伏时（0mV），就发现水溶性的砷增加。进一步作栽培水稻的试验发现，当氧化还原电位在 50 毫伏以下时，砷就显著地危害水稻的生长发育。因此，当水田土壤的氧化还原电位处于 100 毫伏时，就可能形成亚砷酸。

土壤中的砷被作物吸收之后，就可能危害作物的生长发育。一般认为，砷危害作物的原因是由于砷阻碍了作物中水分的输送，使作物根以上的地上部分氮和水分的供给受到限制，造成作物枯黄。

对于砷对作物的危害人们曾作过不少研究。根据一般的盆栽作物试验的结果来看，当土壤的施砷量为 25ppm 时，作物就减产 10%，施砷量为 50ppm 时，作物减产 20%，施砷量达 100ppm 时，作物减产 40%。更大剂量的砷则可能造成作物枯黄死亡。此外，不同类型的土壤对砷的危害程度有很大的影响。例如，在吸附力弱的砂土中，砷对作物的危害最大，反之，在吸附力强的粘土中，就不大容易发生砷害。

砷在作物体内的分布也不平衡。在蔬菜的地上部分比地下部分积累的多，水稻则是根部积累最多，茎叶次之，稻壳与糙米中最少。

在天然水体中，淡水含砷量都比较低，平均浓度约为 0.0015~0.002 毫

克 / 升；海水含砷量约在 0.05 ~ 5 微克 / 升。

各种砷化物由多种渠道进入水体以后，其物理化学行为在很大程度上受水环境氧化还原因素的制约。由于表层水处于富氧状态，因此，表层水中的三价砷就易于被氧化成五价砷，并与水体中的氢氧化铁生成砷酸铁沉淀物。在深层水中，由于处于还原性环境中，因而五价砷又可被还原为三价砷，并和硫化氢生成硫化砷沉淀物。硫化砷在底泥微生物的作用下，可生成气态的三甲基砷，于是排入大气。这个过程就是砷在水体中的主要迁移转化过程。

无论是无机砷还是有机砷，在水体中都能发生氧化还原、配位基交换、沉淀与吸附等化学物理过程。水体中的砷化物主要呈四种稳定的价态，即正五价、正三价、零价和负三价。零价态的元素砷只在极个别情况下存在。而负三价的砷也只在氧化还原电位最低的水体中存在，在水体富氧而氧化还原电位较高时，五价砷化物如  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$  及  $\text{AsO}_4^{3-}$  等呈稳定状态。水体的氧化还原电位处于中值时，则三价砷化物如  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  及  $\text{HAsO}_3^{2-}$  呈稳定状态。

水体中的砷化物可以发生吸附和共沉淀作用。在富氧水体中，砷酸被水合氧化铁吸附而发生共沉淀作用。这是由于水合氧化铁表面带有正的电荷，因而易于吸附水中的带负电荷的砷酸离子，这种吸附力还比较强。各种砷酸盐都可以被氢氧化铝和粘土胶体颗粒所吸附。亚砷酸盐在水体中的行为也和砷酸盐相似，也同样能被水合氧化铁吸附而发生共沉淀作用。

水生生物对砷具有富集作用。例如，海水中砷的浓度约为 0.05 ~ 5 微克 / 升左右，海洋植物中的含砷量约为 1 ~ 12 毫克 / 千克（干重），海洋动物中砷的浓度约在 0.1 ~ 50 毫克 / 千克之间。砷还能以三甲基砷的形态富集于虾体内，其浓度可高达 200 毫克 / 千克。但是，淡水动植物体内的砷浓度要比海洋生物低得多。此外，在微生物的作用下，水体中的无机砷可以被转化为三甲基砷  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ 。

砷的毒性与其价态有关。三价的砷酸盐毒性较大，五价的砷酸盐和有机砷毒性较小。但是在体内不同价态的砷之间可以互相转化，并且无机砷在体内还可以发生甲基化作用。砷是很早就被人认识的有毒物质，并对人有致癌作用，因此应当十分注意它。

砷剂是一种外用医药，砷化物亦被用作农药。但是，在这些应用之前；砷化物很早就被用来杀人了，如众所周知的毒药“砒霜”就是三氧化二砷。有人曾对拿破仑死后的头发作过分析，并与含砷量 0.8ppm 的正常人头发相比，结果发现拿破仑头发的砷含量高达 4.91ppm。拿破仑之死是否为砷毒害所致，这是怀疑拿破仑死因极为有名的一件事。

据报道，在台湾西海岸的一个狭长地域曾发现一种奇特的“黑足病”，症状为一种乾性坏疽，发病率达 5%，患者有 10% ~ 20% 死亡。黑足病多从手上或脚上发生，并有特有的潜伏期。经调查证明，这是由于饮水中砷含量较大所致。由于这个地区淡水较少，随着人口的增加，地表水不敷使用。从 1900 ~ 1910 年间开始掘深井取水，井水中含砷量颇高，达 1.2 ~ 2ppm，长期饮用含砷的水就导致慢性中毒。

黑足病患者有 50% ~ 70% 的人有砷中毒导致的皮炎，而且在这些人中，每 20 个人中就有一人生皮肤癌。

根据对慢性砷中毒者的观察发现，砷可引起淋巴细胞染色体畸变。砷及

砷化物的毒性问题，也是很复杂的。一般认为长期给予微量的砷，生物对此会产生适应性反应，这种现象，无论在个体或是在细胞中都会经常发现。

## 农药化学

所谓农药就是在生物界选择性地杀灭害虫的物质，可按其使用的目的进行分类。例如，有以昆虫为目标的杀虫剂，有抑制植物疾病的消毒剂，有制止杂草和其他不利于作物生长的植物除草剂，有杀灭老鼠和地松鼠那样脊椎动物的杀鼠剂及消灭细菌的杀菌剂等。遗憾的是在实际应用农药中，对目标的加害者几乎没有选择作用，为了强调农药的非选择性，也有用生物杀虫剂的名称来代替所谓杀灭加害者的农药的。

开始使用农药的时间可能是 1763 年，用尼古丁提取物杀灭蚜虫。其他的农药开发较晚，主要使用金属化合物和从天然植物提取的物质。最早是在 1892 年才开始有了市售农药。农业的大规模发展和大量使用农药不过是近 20 年来的事情。在这期间农药的使用量显著增加，合成农药的种类上升 4 倍之多，而其卖价至少提高了 3 倍。这时农场经营得到很大改善，作物的收获量也增加了，疟疾一类以昆虫为媒介的传染病也显著地减少了。

但是，在看到农药表面上有利一面的同时又产生了意料外的新问题，作为消灭对象的生物对农药产生了抵抗力，致使农药也失去了效力或者必须增加农药的使用量，这给经济和环境都带来了不利的影响。化学稳定的有机氯化化合物的生物浓缩，曾以其保持长时间的效力而被认为是优良的农药，相反现在却成了不利之点，残留农药在土壤、食品、自来水中屡有标出。

尽管有这样的问題，但是农药的使用量越来越增加，合成有机物数量的增加将成为环境污染的潜在因素，现在主要使用的有机氯化物、有机磷化合物、氨基甲酸酯等三种农药，美国每年消耗量达 40 万吨，在超过六万种具有各种各样结构式的有机化合物中，已知 900 种以上是起农药作用的。其中，约 100 种化合物作为普通农药使用。含金属的无机物质也占了农药的一部分，尤其是作为除草剂、杀虫剂和杀菌剂使用的较多，从植物和石油中萃取的物质也是重要的农药之一。在 1972 年美国用于国内和输出而生产的农药达 120 亿美元。

DDT 是双（对氯苯基）——三氯乙烷的简称，由于 DDT 具有有机氯系农药的典型性质，因而存在很多问题，虽然 DDT 最初是在 1874 年合成的，可是发现它具有杀虫力却在 1939 年。纯 DDT 几乎不溶于水，可是因其为脂溶性，故极易溶于多数有机溶剂中，尤其非常容易溶于脂肪，与 DDT 性质相似的几个化合物也都有杀虫能力，很多的此类化合物都曾被研究过，这是迄今为止的农药一般研究方法。即如果某种有机氯化物具有很高杀虫力时，便又合成了构造稍有不同的物质并调查研究其杀虫力。在讨论其杀虫力的同时还从经济方面进行探讨，这样被选中的化合物才能在市场出售。

从具类似构造的不同化合物的实验中，证实杀虫力最大的是具有对位置换基的化合物，而且在对位必须具有卤素元素基或小的烷基链。在活性最强的化合物中，置换 1-位碳原子的原子是氯原子。这样的分子易从昆虫的保护表皮迅速被吸收，侵蚀其外部感觉器官，并使其引起兴奋状态、痉挛、麻痹以至死亡。像这样从表皮的吸收是对昆虫的特别反应，因此高等动物直接接触 DDT 几乎没有害处。

当人们发现了昆虫对 DDT 的抵抗力逐渐增大的惊人事实之后，首先研究了昆虫和动物对 DDT 的物质代谢过程。使用 DDT 消灭害虫时，开始是那些在体内含有大量的能使 DDT 失活的酶的昆虫存活下来了，经数世代，则该种的一大部分变成了有很大的抵抗力。这些昆虫能很快地将 DDT 变成无毒的 DDE，从而使农药成为无效的物质，这些代谢途径对哺乳动物来说是很慢的，可是在老鼠身上可看到同样的抗药性的增加。假如在 DDT 中添加抑制酶功能的化合物，可防止其无毒化，也许某种程度地可能使其恢复杀虫力。

DDT 所以对高等动物是危险的，理由是因为它从植物或土壤直接蒸发到大气中或附着在水滴上，从而广泛地进入环境中的缘故。正是因为如此它有迁移容易，而且有很难氧化和分解的性质，以及如前所述的易溶于脂肪的性质，所以研究 DDT 在环境中的迁移是极为重要的，而所有的这些因素都是生物浓缩机构中的最重要的因素。因 DDT 不溶于水，故残留的 DDT 大部附着在水中分散的灰尘和固体粒子上而被搬运。因此，DDT 浓度即使在周围环境中极低，可是在含脂肪和油很多的生物体内却吸收了相当数量的 DDT。对于这样由小的植物和动物逐渐被食物链更高位的捕食者捕食，其 DDT 的浓度有可能达到土壤值的 1000 倍。

DDT 对人体的直接影响还没有发现，怀疑其安全性的中毒事件的记录也几乎没有看到，其所以如此，是因为 DDT 对动物的急性毒性低的缘故。关于残留有机氯化化合物的问题，人类同食物链上部的其他动物一样，也发现在其脂肪中有积蓄，健康的普通美国市民中的 DDT 含量为 8~10ppm，尽管从事农业的人可达 600ppm 的浓度，但是还没有引起很大的功能障碍。一般影响越小越不容易发现，对其毒性的评价也很困难。尽管很微弱，但是其影响还是要发生的，因此政府指示 DDT 的使用量要控制在最小范围。这在食品医药局对食品中的 DDT 和其他农药残留值浓度的控制方面也反映出来了。每天摄取的 DDT 90% 是来自食物，其他是从空气、水、化妆品、织物、香烟中摄取的。数据也表明高浓度的 DDT 与脑溢血、肝硬化、各种癌症之间有相关性。需要强调的是尽管证实了 DDT 没有造成急性中毒，可是低浓度的 DDT 长期对人类的影响，实际上几乎也是事实。

和发现 DDT 的杀虫力几乎同时，有机磷化合物对生物的活性是研究者们偶然发现的。对神经系统所具有的强烈效果引起了人们的注意，从而采用这种化合物作杀虫剂的研究急速地开展起来了。合成了十万种以上的有机磷化合物并试验其杀虫力，其中约 40 种在市场上销售。福美铁作为杀虫剂使用是最近的事情，其作用与有机磷酸盐类似。

所谓完善的农药指的是能把害虫完全消灭，而又无持续性、无毒性，同时用生物或其他方法能把它分解，在环境中没有残留的农药，在经济上也必须是合算的。现在还没有能代替化学合成的农药。今后随着研究的进展及对化学防治法的真实评价，或许会进行更多的其他试验方法吧！目前取得成功的方法多数是以昆虫原来的生态循环特性为基础的。

多数害虫是因生病、寄生生物、捕食者等的自然力量而被淘汰的。例如真菌类、细菌、病毒等类的病原菌，在把它们对其物种有如何影响明确了以后，也许有可能利用它们使特定的昆虫引起疾病。同样也可引进很多的寄生生物和捕食者。这在发生昆虫病害而天敌又不能生息的地方，是特别有效的防治法。利用瓢虫和螳螂杀灭蚜虫的方法，引起了家庭园艺者的重视。对 100 年前不小心传进美国的舞毒蛾的天敌已引进了很多种，但是这些寄生生物

和捕食者几乎不能像舞毒蛾那样适应新的环境。要把这样的益虫先在适于繁殖的地方饲养，而在蛾子横行开始前的春天，把这些益虫放出去，用这样的方法杀灭害虫是有效的。

最巧妙的消除害虫的方法是利用害虫自身的作用，对佛罗里达州的家畜有很大害处的螺旋虫的灭绝，就是成功地利用放回失去生殖能力的雄性虫方法。雄性虫是在实验室饲养的，在这过程中用射线照射使其不能生殖，在交尾期再放回去。为了提高效果，必须准备相当数量的饲养雄虫以便在数量上压倒自然界昆虫数，主要的问题在于如何确定饲养的数量以战胜与之竞争的活泼昆虫。对于有很大经济威胁的热带地区的果实蝇、谷象虫、甘蓝尺蠖虫等类的数种害虫，在其繁殖初期也应该采用这种方法。该法和其他防治法的组合使用时，会带来最大的效果。

采用昆虫激素防治害虫的方法很多，一种有用的化合物是外激素，这是昆虫自身分泌的化学物质，可以影响同种类其它的伙伴的举动。外激素作为昆虫间传递信息的重要手段，起着向导或吸引异性的作用。如果适当地使用外激素，能够抑制交尾而使其种属减少。大部分昆虫的外激素都是雌性分泌的，雄性用高灵敏度的天线检知与自己同种昆虫的外激素，类似种属虽然也分泌类似的化合物，但雄性能从其发生时间的差别来选择自己伙伴的信号应答。该种方法的变种叫做“混乱化作战”。即把引诱性物质与其起诱加作用的物质混合，使纸片浸渍成能进发出水珠的状态，然后大量地散布，使引诱物质气味扩散到空气中。这样，雄蛾即使已经看到雌蛾也不能进行交尾。

根据和外激素引诱作用不同的原理，激素也能破坏昆虫的自然生长周期。用于此目的的激素已发现有幼虫激素和蜕皮激素。这些激素的重要性最初用蚕试验过，昆虫的整个生命周期是由激素控制的复杂过程，当在适当时间注入合成的激素时，能使其普通的成长过程发生变化。例如，昆虫的外部具有表皮，在成长过程中必须周期地蜕去表皮，这叫蜕皮。表皮激素是蜕去老的表皮，长出新表皮所需的激素。幼虫激素虽然是在幼虫时期抑制其早熟的激素，但是该激素的作用能延长到后期，从而使昆虫不适当地变形而长成很大的幼虫或变成未熟的虫体。

使遗传因子发生变化，培育出抗虫害的作物，或者易使昆虫中毒和生病的方法，是与目前进行防治害虫计划不同的方法。称为导入遗传因子的这几种方法，需要进行长期而广泛的研究，从作物改良中可以看到有若干获得成功的例子，例如培育出具有抵抗蚜虫的牧草、紫色苜蓿草以及具有抵抗黑森蝇的小麦。当向昆虫导入遗传因子时，必须明确增强昆虫免疫力的途径并且能攻克它。

如何使不大施用合成农药的土地保持持续生产力，在一部分先进的农业生产者中进行了耕种的防治法，利用土壤改良，轮换农作物，改善排水设施，往往能够避免害虫；利用错开收获期使害虫没有食饵而减少害虫的方法也是很必要的。为了把害虫从经济作物中驱赶出去，有时可同时种植害虫聚群的作物；或者为了分散害虫而混合种植一些易招害虫而又易生长的农作物。这些方法都可在利用生物法部分地消除了害虫以后，同已有很大改进的农药撒布法相结合来使用。还开发了尽量少用杀虫剂而有效施撒的超低容量的施撒法，从而对减少合成化学农药使用起到了应有的作用。

清洁的空气与人的生命关系十分密切，是维持生命的基本要素。事实证明，一个人5星期不吃饭，或5日不喝水，尚有生存的希望，而要断绝空气5分钟，就会死亡。一个人每分钟要呼吸十几次，每次大约需要500毫升空气，因而一天要呼吸 $10\text{米}^3$ 空气，吸入的空气重量比吃的食物要重10倍。

当空气受到污染时，人吸入被污染的空气，人体的生理机能就会受到不同程度的冲击，引起一些变化、障碍，甚至生病。

在我国，煤一直是主要能源，现在，我国的煤炭产量逐年上升，据煤炭部门预测，到2000年，我国煤炭产量将成为仅次于美国的世界第二产煤大国。1984年，我国煤炭消费量占能源总消费量的75.12%，而油类仅占17.16%。

在家庭生活能源构成中，煤所占的比重更大。据估计，目前城市中民用燃料，85%是由煤炭提供的，全国居民用煤每年可达4000万吨。以上海为例，上海市区有小煤炉101万个，全年用煤约80万吨。因此，煤是我国人民目前的主要生活燃料。

一般在10微米以下的悬浮颗粒物叫可吸入颗粒物(IP)，悬浮颗粒物具有凝聚核的作用，能吸收大气中的水分、各种金属、有害气体、碳氢化合物等。因此，从某种意义上说，悬浮颗粒物是多种有害物质进入人体的载体。

呼吸是悬浮颗粒物和其他有害物质进入人体的重要途径之一。所以，通常呼吸系统首先受到危害。

由于空气污染物的物理、化学性质不同，不同粒径的颗粒物在空气中的分布也不同。一般说来，在总悬浮颗粒物(TSP)中，粒径小于10微米的可吸入颗粒物占大多数。

悬浮颗粒物的粒径大小不一，因而它们侵入呼吸道的着位点也不相同，粒径大于5微米的悬浮颗粒物，绝大部分被阻留和粘附在鼻孔的鼻毛、鼻腔和咽部粘膜上的粘液中；粒径在4.3~5.6微米的悬浮颗粒物，大多分布在喉头附近；粒径在3.1~4.3微米的悬浮颗粒物，则更深一步，分布在第二支气管；粒径小于2微米的悬浮颗粒物粒子，一部分分布在第二支气管，而相当大的部分则直接侵入肺泡，并在肺泡内沉积。

悬浮颗粒物对人体健康的危害大多表现为和其他污染物的协同作用，以及颗粒物中所含有的有害物质对人体的危害。

在我国北方某大气污染严重的城市，常年悬浮颗粒物平均浓度为 $0.69\text{毫克}/\text{米}^3$ ，二氧化硫为 $0.29\text{毫克}/\text{米}^3$ ，肺心病死亡率高达 $90/10\text{万}\cdot\text{年}$ ，死亡人数占总死亡人数的 $1/5$ 。肺心病是慢性闭塞性呼吸道疾病长期进展的结果。

悬浮颗粒物不仅能引起呼吸系统和心血管系统的疾病，而且在病理和临床改变之前，就能改变人体的免疫功能，有人通过不同污染物水平对儿童免疫功能影响的研究，发现儿童体内T淋巴细胞总数和免疫球蛋白IgG与空气中悬浮颗粒物的浓度呈密切负相关。

大气中悬浮颗粒物不断蓄积，还会减弱太阳辐射和紫外线强度，这对儿童佝偻病发病起到重要作用，由于悬浮颗粒物的污染，沈阳市地面的太阳辐射损失，比20年前增加了3倍。

为了节约能源、减轻污染，把煤变成煤气，让居民使用清洁的二次能源，是一个较好的方法。

由于煤气一般都经过脱硫处理，因此在燃烧过程中二氧化硫的排放量较低，南京、上海等地的测定结果，均在  $0 \sim 0.4$  毫克 / 米<sup>3</sup> 范围之内变动。悬浮颗粒物的污染也较燃煤大为改善。北京和上海测定的结果分别为  $0.2$  毫克 / 米<sup>3</sup> 和  $0.5$  毫克 / 米<sup>3</sup>。

尽管使用煤气对室内空气仍有一定的污染，并且某些指标的污染仍超标较多，但和燃煤相比，污染情况大为改善，因此，使用二次能源煤气对改善居室环境具有重要意义。此外，从整体规划看，用煤气代替煤作为居民生活能源，还可以节约大量的煤炭。据上海市环境保护研究所对上海浦东煤气厂的评价报告指出，建立日产  $100$  万米<sup>3</sup> 的煤气厂，每天向居民供气  $46$  万米<sup>3</sup>，可以解决  $31$  万户居民用气，居民节能率为  $30\%$ ，不仅改善了居住地区的大气污染，还可以获得其他许多经济效益。当然，煤气厂本身会引起所在地区的局部环境污染，但是只要采取有效的治理措施，可以获得较好效果。

按用途的不同，液化石油气可分为六种，主要由含三个碳和四个碳的烃组成，也就是说，丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯、异丁烯等 8 种烃及它们的混合物叫做液化石油气；此外，还含有少量的乙烷、乙烯、丁二烯、戊烷类。日本工业标准中按照不同的碳数规定了液化石油气中烃成分的上限和下限。当然，各种成分的比例，随工艺的不同会相差很大，例如，来自催化裂解装置的石油液化气原料大部分是链烯烃，而来自原油蒸馏装置的液化石油气原料，大部分是链烷烃，另外，在加氢提纯处理和单纯化学洗涤上述液化石油气原料时，链烯烃和链烷烃的比例也不同，液化石油气的含硫率因提纯方法不同而异，大致为  $10 \sim 100$ ppm，含氮量小于  $1$ ppm。此外，为了防止因气体泄漏而发生事故，民用液化石油气要有  $30 \sim 50$ ppm 的臭味添加剂。

液化石油气在燃烧过程中同样会引起污染。在石油中，一般都含有微量的硫和硫化物，燃烧过程中硫被氧化生成二氧化硫；石油气中还含有微量的氮杂环类有机物，在燃烧过程中转化为氮氧化物，同时，由于液化石油气燃烧时温度很高，最高可达  $2000$  左右，在这样高的温度下，空气中的氮比在燃煤时更容易被氧化成二氧化氮，因此，比较起来，液化石油气燃烧所产生的氮氧化物比燃煤所产生的氮氧化物还多。据测定，氮氧化物的产生是随着耗气量的增大而增多，两者之间有密切的相关性。液化石油气的燃烧灶具基本上和煤气的灶具一样，因此，也存在着燃烧不完全的情况。在这种情况下，就会产生一氧化硫和悬浮颗粒物。

## 吸烟的污染

吸烟是居室的主要污染源之一。吸烟对于人体健康有严重危害，但是吸烟的人数却越来越多，1988 年 4 月 7 日定为世界戒烟日，广泛宣传吸烟对人体的危害。事实上，吸烟不仅对本人有害，而且危及吸烟者周围的人。吸烟引起的居室环境的污染，已引起国内外人们的关注，下面简述一下烟雾中的污染物及吸烟带来的危害。

每支纸烟在燃吸过程中，产生的主烟流总重约为  $400 \sim 500$  毫克，主烟流中气态及蒸气相约占  $92\%$  以上。气态中含有  $400 \sim 500$  种成分；其中氮占  $58\%$ ，氧占  $12\%$ ，二氧化碳占  $13\%$ ，一氧化碳  $3.5\%$ ；在蒸气成分中，烃类占  $40\%$ ，水分占  $70\%$ ，醛类占  $14\%$ ，酮类占  $9\%$ ，腈占  $6\%$ ，醇占  $1.5\%$ ，

杂环化合物约占 1.5%，酯类占 1%，其余化合物占 7%。

在烟雾气体中，有些气体绝对量虽然很少，但其浓度比各该气体在工业上的允许浓度要高 2~4 倍。

许多可变因素影响到香烟烟雾中的多环芳烃，诸如喷烟次数和持续时间、烟草的种类、香烟中水分含量、卷烟纸和过滤嘴的类型与渗透性都关系到 PAH 的分布。在 1972 年之前就已鉴定了香烟烟雾中许多单个的 PAH，最近又报道已鉴定出 150 种以上的 PAH，包括杂环 PAH。

烟卷中不仅含有多环芳烃，而且还有微量元素和有害元素以及放射性元素。美国医学专家研究表明，烟草中除有害化学物质外，还有放射性元素。一个人如果每天吸 30 支香烟，则一年吸入肺部的射线剂量相当于接受 300 次胸科 X 射线透视。

大家知道，香烟在燃吸过程中产生两部分烟气，其中被吸烟者直接吸入体内的主烟流仅占整个烟气的 10%，90% 的侧烟流则弥散在空气中，如果在居室内吸烟，则造成居室空气的污染。不吸烟的人，在吸烟污染室内，同样会受到烟气的危害，这是通常所说的被动吸烟。通过血液、尿液和唾液的化验，可以检查出吸烟者体液里含有一定量的尼古丁、碳氧血红蛋白及硫氰化物等。不吸烟的人体液里一般不含有尼古丁和硫氰化物，碳氧血红蛋白含量也较低，但在烟雾环境中逗留后，也照样可以检查出来，而且逗留时间越长，含量也越大。

有人做过实验，在一个 43 米<sup>3</sup>的不通风的房间里，点燃 8 支纸烟和 2 支雪茄，使 12 名志愿参加试验的不吸烟者进入室内，停留 78 分钟。在受试者进入室内前 10 分钟和进入室内后 10 分钟各采一分血样，分析血浆中尼古丁；同时，受试者在入室前排空尿，各留一份尿标本，出室后再收集一次尿标本，分析尿中尼古丁含量，结果发现所有被动吸烟者的血浆尼古丁含量平均从 10.7 微克/升，增加到受试后的 80 微克/升。

被动吸烟者的碳氧血红蛋白也同样会增高，9 名吸烟者和 12 名不吸烟者在不通风的室内进行试验，9 人共吸完 32 支纸烟和 2 支雪茄，78 分钟后，试验结果发现，所有的人碳氧血红蛋白都增加了。其中不吸烟者血液里碳氧血红蛋白平均含量从试验前的 1.6% 增加到试验后的 2.6%，增加了 62.5%。

流行病学的调查也证明了以上试验结果，据国外的调查，妇女的肺癌每年标化死亡率与其丈夫是否吸烟有关。如果依其丈夫不吸烟者为 1.00，则其丈夫中度吸烟者为 1.61，重度吸烟者为 2.08。本身不吸烟又无被动吸烟史的妇女肺癌每年标化死亡率为 8.7/10 万，被动吸烟妇女的肺癌每年标化死亡则为 15.5/10 万。

事实上，凡吸烟所能引起的种种疾病，在被动吸烟者身上都有可能发生，吸烟不仅损害自己的健康，还造成居室污染，使家庭中其他成员被动吸烟，同吸烟者一样遭受吸烟的种种危害。

## 生活用品污染

粘合剂、涂料、填料在建筑业中广泛使用。如胶合板、刨花板、尿醛泡沫填料、各种塑料贴面，这些材料中均含有各种有机溶剂及甲醛，成为室内主要污染源之一，其中以甲醛、有机蒸气对人体危害较大。

甲醛是一种无色带辛辣味的刺激性气体，在不同温度、湿度下，它可以

从各种胶合板、刨花板等胶粘木制品、绝缘保温材料中释放出来。在一些预制标准件建造的活动房内，空气中甲醛浓度可达  $3.55 \text{ 毫克} / \text{米}^3$ 。甲醛易溶于水，故当接触甲醛时，可引起皮肤、眼和口腔粘膜刺激以及过敏反映。

许多新型建筑材料都与高分子量聚合物分不开，又涉及到各种溶剂。美国环保局报告：已在室内鉴定出 350 种挥发性有机化合物，其中芳烃类如甲苯，脂肪烃类如正壬烷到正十一烷为最多，此外一些清洁剂、除臭剂、杀虫剂也是室内有机蒸气的重要来源。

油漆一般都含有许多有害物质，其中主要有铅、铬等。比如黄色油漆是用铅铬黄颜料配制而成的，主要成分是铬酸铅，铅含量占颜料总量的 64%，铬含量占 16.1%；黑色油漆中含有硫化铅，金黄色油漆中含有碘化铅，白色油漆中含有碱式碳酸铅，红色油漆中含有四氧化三铅等。其他颜色的油漆应由这几种颜料调和而成，因此油漆也是室内污染源之一。

由于铝的许多有价值的性质，如质轻、导电性和耐腐蚀性，所以铝的用途超过任何其他基本金属。家庭用具和器皿常常是铝制的，食品加工容器和大型公共食堂设备也是如此。铝作为主要用途之一是包装工业，用于补托物、罐头以及其他食品和饮料容器。

铝的化合物作为食品添加剂或以其他方式被用于食品工业及水的处理，粒子沉积使用硫酸铝、氢氧化铝或钒土，具有广泛的应用。

自从铝首次作为制造家庭用具和食品加工设备以来。日常饮食中人的总摄入量为 80 毫克。在美国，对 16~19 岁男孩的研究表明，日常摄入 8.8~51.6 毫克铝。目前还没有充分的根据说明通过铝灶具烹调食品会导致摄入金属量增加，在酸性或强碱性条件下，食物吸收只稍高于中性条件的情况。在无污染的情况下，淡水含有约 10 毫克 / 升的铝。曾报道过牛奶中铝含量为 1~2 毫克 / 升。

## 元素、毒物和人体

研究环境对人体的影响不能不牵涉到元素与人的关系。从化学的观点来看，元素是构成万物的基本要素，人虽为万物之首，当然也不能超然于万物由元素构成的基本规律之外。实际上化学元素不仅是构成人体的基本要素，人体内每时每刻都在进行着各种元素参与其间的高度精细的化学反应，元素在人体的生长、发育、衰老、疾病、死亡中起着十分重要的作用。

与蛋白质、脂肪、糖类物质、胆固醇和各种维生素的构成一致，人体中占质量比重最大的元素是氧（65.0%），碳（18.0%）和氢（10.0%）。若以元素的摩尔数计则以氢元素在人体中的含量最大。质量百分数较大的元素还有氮（3.0%）、钙（2.0%）和磷（1.0%）。上述六种元素已占了人体重的 99% 左右。再其次有钾（0.35%）、硫（0.25%）、钠（0.15%）、氯（0.15%）和镁（0.05%）。到镁为止的 11 种元素含量均在万分之一这个数量级以上，它们通常被称作人体中必需的宏量元素。人体中的蛋白质、脂肪、糖类物质、核酸即由碳、氢、氧、氮、磷、硫等构成，钙、钾、镁是细胞的必要组分，钙对骨骼特别重要，而钠和氯在体液中以盐的形式存在。

人体中还有许多生命和健康必须的痕量元素，已知的有铁、氟、锌、铜、碘、铬、锰、钼、硒和钴等，它们在人体中的含量很低，如铁含十万分之四，而钴的含量仅亿分之几。

还有不少元素被确定为对人体有毒，镉、汞、铅等为剧毒元素，其它还有铍、镓、锗、砷、铟、锡、锑、碲、钽、铊和铋等也被认为有毒。它们都会妨碍人体正常的代谢过程，影响人体的生理机能。

11种人体必需的宏量元素原子序数均在20号以前，而人体必需元素的总和除钼和碘外全集中在元素周期表的前四周期。前四周期共36个元素，除去四个惰性元素和已被确定有毒的铍、镓、锗、砷，尚有锂、硼、铝、硅、钪、钛、钒、镍和溴等元素在人体中的作用不得而知或知之不详，科学工作者们正努力进行探索。

元素有一百多种，其中具有稳定同位素的就有八十多种，人体必需的元素大多是原子量较小的，这与元素到人的进化过程一致。最初宇宙中物质主要以氢元素形式存在。后来经过聚变反应才逐渐形成了原子序数较低的一些元素，其间包括一些对生物物质较重要的“致生元素”，如碳、氮、氧、硫、磷、氯和某些金属。然后致生元素进入化学进化过程，在较低温度下化合合成远古的小分子，包括甲烷、氨、一氧化碳、水、二氧化碳、硫化氢、氢等“致生分子”。接下去在太阳紫外线、电离辐射能等作用下，致生分子进化到有生单体，如氨基酸、糖、核苷酸等。在40亿年以前，化学进化过程过渡到生物进化过程，直至出现现代生命。人体的99%以上由原子序数在20以内的元素组成，而“重金属”通常为人体所很少需要且往往是对人体有毒的。

事实上有用与有毒之间、有毒与无毒之间并无明确界限。有的元素在一定数量范围内是人体必需的，超过了可能就有毒。如氟是形成强硬的骨骼和完好的牙釉所必需的，在骨盐中氟以氟化钙的形式存在，缺氟的人骨骼变脆，易发生龋齿，但若氟摄入量过多，可能会得骨骼畸形症（氟骨病）和斑齿症。有的元素以一种价态对人体有益以另一种价态对人体有害。如 $\text{Cr}^{3+}$ 对人体是必需的，没有 $\text{Cr}^{3+}$ 的帮助人体就不能有效地利用糖类物质，而六价铬对人体是有毒的。一般地说，一种元素的最稳定价态（如三价铬和五价砷）在自然界中遇到的机会最多，对人畜毒性最小，自然界中不常存在的价态（如六价铬和三价砷）对人畜的毒性较大。有的元素是否有毒则以其存在形式来决定。如同是磷元素，一般认为红磷无毒而白磷是剧毒的。碳元素、氮元素是人体大量需要的，但以它们构成的 $\text{CN}^-$ 极毒。有的元素毒性的强弱以其化合物的溶解性来决定。汞是剧毒元素。同是汞的化合物，甘汞（氯化亚汞， $\text{HgCl}_2$ ）的溶解度小，对人体没有显著的毒性，升汞（氯化汞， $\text{HgCl}_2$ ）是水溶性的，吃1~2克即能致命，而甲基汞（ $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ）是脂溶性的，可渗入细胞和脑中，毒性比升汞还大。又如钡对人体是有毒的，但硫酸钡可在X射线透视时作“钡餐”，原因是它既不溶于水又不溶于胃酸。还有些元素是否有毒取决于它与其它元素在体内浓度的比值。如钾和钠都是人体体液中的必需元素，但钾和钠在体液中要维持一定的比例关系，折合成氧化物来计算， $\text{K}_2\text{O}$ 对 $\text{Na}_2\text{O}$ 的比值当在2.2左右的范围内，否则对与体液有密切关系的肝脏不利。土豆和山芋中 $\text{K}_2\text{O}$ 对 $\text{Na}_2\text{O}$ 的比值远远高于体液，可能在体液的10倍以上，土豆和山芋多食后会觉得心中发烧，从某种意义上说这就表现了钾元素的毒性。有的地方将土豆和山芋沾盐吃是有道理的，可将钾对钠的比值降下来。

人体中两种元素间应维持一定数量关系的例子是很多的，如体内钙与磷的浓度乘积就基本上维持恒定。每百毫升血浆中钙和磷两者毫克数的乘积正

常情况下在 36~40 之间，当血磷增高时，血钙就降低，反之血磷降低时血钙就升高。骨骼中钙和磷的浓度亦应维持平衡，因为骨盐的最重要成分是  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。当人体缺钙时，骨骼中就脱钙进入血液以维持血钙的水平，所以缺钙最直接受到伤害的是骨骼，婴儿和孕妇、乳母每天需摄入 1~2 克钙就是为了满足婴儿生长发育的需要。

但平常是我们不会将碳、氮、钾、钠这些元素看作有毒的元素的。

宏量元素固然重要，但环境对人体的毒害或恩赐往往表现在微量元素的给与不给上。环境污染物中有毒元素的含量通常是微乎其微的（除了大型的公害事件）。而且处于污染环境中的人们的不健康状态除了特殊的情形（如急性中毒）很少有及时或明显的临床症状，因此容易为人们所忽视。然而就是这些微乎其微的含量对人类健康产生了日益严重的威胁。例如，饮用水中镉含量若达到 12 微克/升（差不多就是饮用水标准中的上限），每人每天食用 2.5 升水，每日摄入的镉就是 30 微克。镉进入人体后不能全部随尿排出，随着年龄的增长，体内的镉就慢慢积累起来，当体内的含镉量以克计时就会引起骨痛病。至于生物界的食物链，则更容易将一些微乎其微的元素富集到超过原环境浓度的好几个数量级。

另一方面，人们常常漫不经心地舍弃食物中所含的人体必需的微量元素。大自然给我们提供的食物营养可能是完善和均衡的，但加工时人们常常只取食物中对口味的部分，而许多“合人意”的部分往往只是给人们提供了所需的热量，被舍弃的部分却含有人体必需的维生素、矿物质乃至一些必需的微量元素。如精制白面色香味俱佳，但粗面中含铁丰富的部分倒被加工除去了。一个缺铁性贫血患者，一边在服含铁的药物，一边可能长期食用缺铁的精白面粉。偏食最终会造成体内缺乏或过多聚集某些微量元素，这是已被实践证明了的。

现在我们从“元素与人”这个角度出发再来认识几种化学元素。

### （一）镁

虽然人体中含镁部分只有万分之五左右，但镁仍被算作人体必需的一种宏量元素（这相对其它元素而言）。镁是所有细胞的必要组分之一，镁离子在人体中最重要的作用是激活人体中的许多酶。我们知道各种酶本身是许多生物化学反应的催化剂，镁离子是许多酶的激活剂，它至少能参与催化十多个生化反应，而且在激活过程中它有相当高的特异性，它的作用往往不能用其它相同价态的金属离子来替代。

在细胞质内，葡萄糖在酶的作用下被氧化为二氧化碳和水同时释放出能量供应给机体。有人把这种糖氧化过程划分为三大步骤，其中有两个步骤需要镁离子来催化。

与人体血红素中的  $\text{Fe}^{2+}$  对应，植物叶绿素中有  $\text{Mg}^{2+}$ ，所以绿叶菜中含有较丰富的镁，粗盐中也含有丰富的镁盐，这些可作为人体补充镁的来源。

但过量的镁盐也会对人体造成伤害，如被用作泻药的硫酸镁在血液中的浓度达到 30 毫克/升以上时就会出现呕吐、腹痛、虚脱等症状，遇肾脏排泄功能有障碍的病人还可能致死。就环境保护而言，与镁有关的工厂里的空气中不容许  $\text{MgO}$  烟雾的浓度超过 15 毫克/米<sup>3</sup>。

### （二）铁

铁在人体内的含量约为十万分之四，一个体重为 50 千克的人含铁 2 克，相当于 3 枝一分硬币的重量。

人体内微量元素的功能大致分四种：一是像镁那样用以使酶获得活性；二是参与激素的生理调节作用；三是影响核酸的代谢；四是协助其它元素的输送。铁是血红蛋白的一个重要部分，血红蛋白之所以能把氧带到全身每一个细胞中去，其主角就是铁。

血红蛋白的每一个亚单位中都含有一个铁原子，没有它血红蛋白就不能被制造出来，氧就不能得到输送。血红蛋白与氧的结合才使血液带上鲜红色。在血红蛋白分子中铁原子与氧分子结合而把氧储存起来，直至输送到需要的部位才把氧释放出来。一个血红细胞从心脏到达身体最远部分循环一周需要一分钟，当它回到肺部后才能取得一个新的氧分子，为了输送氧就需要很多铁原子，所以人体内铁元素的 60% 以上存在于血红蛋白内。

铁也是很多种酶的活性部位所在。铁还为许多体系的氧化还原作用所必需，因为铁有两种常见的价态（ $Fe^{2+}$ 和  $Fe^{3+}$ ），它们在人体内来回转变，其方便程度是其它元素很难替代的。

人体每天随粪便排出的铁约为 1 毫克。作为补充，成年男子每天约需吃进铁 10 毫克，因为其中只有 10% 的铁能为肠道所吸收。若小肠吸收功能不佳则需吃进更多的铁。值得注意的是一般膳食往往不能满足这个需要。日常饮食中含铁最多的食物为动物的肝脏和其它内脏。黑木耳、蘑菇、红枣、桂圆及多种蔬菜、水果中含铁也较丰富。由于人体易吸收  $Fe^{2+}$  而不易吸收  $Fe^{3+}$ ，在给缺铁性贫血病人补充铁时，应给予无机的二价铁如硫酸亚铁等，同时给予还原性物质如维生素 C 以利于铁的吸收。

铁本身几乎无毒，但作为大气污染物，各种铁化合物对呼吸道的伤害是不可忽视的。在钢铁厂和铁制品厂，尘埃中最更的成分莫过于铁的氧化物和硅酸盐，它们不但自身侵害人体，还可作为二氧化硫等大气污染物的载体和催化剂。在它们的协同作用下，大气污染的后果会变得异常严重。

### （三）锌

锌在人体中为微量元素，在人体中的含量约为铁的 1 / 2，在生理功能上，它对于生命的意义也是很重要的。锌包含在许多蛋白质中，也是大多数酶的一种必要组分，它能起激活这些酶的催化作用。缺锌会影响骨骼生长和性发育。缺锌儿童的身高和体重都赶不上不缺锌的儿童。锌可以使动物伤口愈合得更快，氧化锌就被广泛用于皮肤伤口的治疗。缺锌会失去味觉，体内缺锌的儿童常常表现出食欲不好，味觉不灵敏。风湿性关节炎也与缺锌有关。

人体中所有的锌几乎都存在于细胞内部。在那里它比任何别的微量元素都更丰富。人和动物的精液中含有 0.2% 的锌，而在眼的视觉部分含锌高达 4 %。

人体中含锌量过高也不好。体内锌元素对铜元素的质量比值过高时会增加血中胆固醇值，患心脏病的可能性较大。青年人中如在婴孩时期吃过母乳的患心脏病者要较未吃过母乳的少，有人认为这是因为人奶中锌铜比为 6 : 1，而牛奶中是 38 : 1。经常作体育锻炼的人患心脏病的较少，汗中的锌铜比是 16 : 1，出汗能将锌较多地排出体外，降低了体内的锌铜比。

锌也可构成大气污染物。钢铁厂和生产铜、黄铜、铅等金属的冶炼厂、镀锌厂等都有氧化锌烟气的散布。人们吸入氧化锌烟雾后会发病，全身乏力、头痛、咳嗽、恶心、腹痛、寒战并发高烧乃至神志不清或痉挛。此即所谓“铸造热”，是一种急性中毒。用镀锌金属（如白铁皮）容器盛装酸性食物会产生锌盐（如柠檬酸锌等），吃了会中毒。

自然界中镉与锌往往伴生在一起，锌中毒往往伴有镉中毒。

在众多的元素中，碳是极其特殊的，由它构成了种类比所有无机物总和多得多的有机物。在对人体构成的毒性方面，有机物也比无机物表现得更为复杂。各种无机化合物的毒作用往往与各元素所具有的毒作用相一致，而有机化合物的毒作用不仅与所含元素的种类有关，更与分子的化学结构相关。研究有机物时我们以烃为主体，可根据所引进的各种取代基团的种类大体上判断各类有机物共同的毒性和毒作用，但有机物的特点是异构体多，分子量变化范围大，毒作用往往有明显差异。

### （一）烃

烃类包括许多系列。一般饱和烃的毒性较小，低级饱和烃稍有麻醉作用，中级烃的刺激性、麻醉作用均有增强，高级烃中则有的是具有致癌（石蜡癌）作用的。汽油、煤油、柴油中就含有较多的饱和烃。在大气污染章节中我们已知燃油可引起大气污染，其实石油产品本身也是具有一定毒性的。汽油中毒常见于其制造和使用的场所，特别是在涂料和洗涤剂操作中经常吸入汽油对人体是不利的。

不饱和烃的刺激、麻醉作用强于饱和烃。比如含有三键的乙炔，它在体内耗氧，使脑缺氧，容易引起昏迷、麻醉。此外由电石（碳化钙）制取的乙炔气中也常混有磷化氢（ $\text{PH}_3$ ）、砷化氢（ $\text{AsH}_3$ ）等有毒杂质。

芳香烃的毒性极大，其中以苯对中枢神经、血液的作用最强。苯是应用最广的溶剂和工业品之一，苯对环境的污染是屡见不鲜的。苯除对皮肤、粘膜可产生局部的刺激外，还可经皮肤吸收而中毒。当吸入高浓度的苯蒸气时，中枢神经受到强烈作用，会很快引起酒醉状，在呈现较强的兴奋作用后，继而发生关节炎、疲乏无力、昏睡、眩晕等，最后可能由于呼吸中枢痉挛而死亡。但苯中毒主要是慢性中毒，即产生于反复吸入低浓度的苯蒸汽。苯对血液有特殊作用，能引起出血症，能使作业人员的白细胞降低，造成出血性白血病。苯作用于血液，本身能被氧化成酚类物质，因此苯中毒后不久即可在尿中发现有酚。

苯的同系物由于在生物体内侧链首先被氧化，不会形成酚类物质，毒性有所降低。

芳香烃类中还有由苯环缩合而成的结构复杂的稠环化合物，它们不但有毒，据认为还可能致癌。煤焦油、汽车废气、烟草焦油中就多有稠环芳香族化合物。著名的致癌物苯并（a）芘（BaP）就是从煤焦油中分离出来的一种结构复杂的多环芳烃。

### （二）烃的衍生物

烃的衍生物很多，包括卤化烃和醇、酚、醚、醛、酮、酸、酯等等。

因为卤素是强的毒性基团，所以卤化烃一般比母体烃类有更强的毒性。相对而言氟化烃的毒性较小。有机氯化物都是有毒的，一般具有相当强的局部刺激作用，能产生兴奋、震颤等中枢神经异常的症状，使肌肉麻痹、麻醉，使呼吸缓慢。对心脏、肝、肾等内脏也有不良影响。用氯仿作麻醉剂本身就说明了三氯甲烷的毒性，实在是不得已而为之。氯化烃对皮肤的损伤会引起痒痛、红肿、发炎。许多氯化物（如四氯化碳）由于不完全燃烧会产生光气（ $\text{COCl}_2$ ），继而引起肺的损害。许多卤化烃的毒性作用还表现在它们的脂溶性上，可以被皮肤、粘膜很快吸收。

氯化芳香烃是使肝脏引起严重病变的剧毒物质。有机氯化物杀虫剂实际

上就是一些结构较复杂的氯化芳香烃。

一般说醇类物质的毒性较小，有较小的麻醉作用。低级醇由于易溶于水，易氧化，在体内血液中滞留时间不长，可在较短时间内随尿排出。甲醇有毒，喝了含甲醇的酒后可致盲或致死，一般认为其实是甲醇氧化后产生的甲醛或甲酸所致。甲醇中毒后用碱性药物（如碳酸氢钠）解毒。

饮酒能使人酒醉，这是出于乙醇有麻醉作用。饮酒之后，乙醇在成人人体内大约以每小时 10 克左右的速度被氧化，产生热量，起到营养作用。但饮酒过度也能麻醉中枢神经，严重的酒精中毒甚至能致死。由于饮酒可促使新陈代谢的旺盛，可使各种危险药品如苯胺、硝基苯等的毒性加强，人体可能与这些危险药品接触时应禁止饮酒。

酚类物质具有使蛋白质变性的作用，对皮肤粘膜有腐蚀性，有杀菌作用，对人体也是有毒的。酚污染是水体污染中的重要内容。

醛类物质对中枢神经有麻醉作用并对粘膜有刺激作用。甲醛能与蛋白质中的氨基结合生成所谓的甲酰化蛋白，因此它的水溶液（福尔马林）可使蛋白质变性，广泛用作杀菌和防腐剂。在动物实验中，甲醛对所有动物都有喷嚏、咳嗽、流涎、催泪等刺激作用。对人体，甲醛在低浓度下能刺激眼粘膜，在稍高浓度下刺激上呼吸道，引起咳嗽、胸闷，并使粘膜溃烂，进而可在肺部引起化脓性炎症。工作场所甲醛的最高容许浓度为 5ppm（6 毫克 / 立方米）。如甲醛一样，乙醛、丙醛等都具有一定的毒性。

与酚和醛相比，酸类和酯类物质的毒性较小，但甲酸和甲酸酯由于含有醛基，有与醛类物质类似的麻醉和刺激作用。

### （三）含氮有机物

含氮有机物种类也很多，如硝基化合物和氨基化合物等。

有机硝基化合物一般具有芳香味，爆炸性强，许多都被用作炸药。就毒性而言，它们当属最有毒的化合物。分子中硝基越多毒性越强。硝基化合物一般都能作用于肝、肾，抑制中枢神经，也会造成血液中毒。除直接吸入蒸汽外，也能经皮肤吸收引起中毒。

硝基芳香烃的毒性比硝基脂肪烃的毒性更显著，它的毒性作用有血液毒：由于红血球中的血红蛋白被硝基化合物氧化成高铁（三价铁）血红蛋白，降低了氧的输送供给能力；中枢神经毒：作用于中枢神经，引起头痛、呕吐、痉挛，并抑制中枢神经，终致昏睡；抑制代谢：能使末梢物质代谢过程迅速停止，或者由于使生物体所必需的物质发生过度氧化，引起体重减轻、体温升高、肝脏损害；刺激皮肤：刺激皮肤和粘膜，由于过敏症而引起皮炎和湿疹等。

硝基苯极易经皮肤吸收。它是剧毒物质，硝基苯中毒多数是因吸入其蒸汽而引起的。在化工厂工作场所的硝基苯最高容许浓度为 1ppm（5 毫克 / 立方米）。硝基苯中毒的诊断除根据贫血、黄疸、肝脏损害检查外还可检查高铁血红蛋白。

用作催泪瓦斯的化学制剂是一种氯化硝基烃，称作硝基二氯甲烷。从它的作用可知它是极具刺激性的。在 1ppm 以下的浓度它也能强烈刺激粘膜，7ppm（50 毫克 / 立方米）以上时人体连一分钟也忍受不了。

硝基化合物中若同时有氨基，则其毒性更强，如硝基苯胺是比硝基苯或苯胺更强的血液毒剂，据认为它也是个致癌物质。

比硝基化合物更毒的还有亚硝基（-NO）化合物。事实上硝基化合物在人

体血液中被还原后往往以亚硝基化合物形式存在。亚硝基化合物也是被认定为具有致癌作用的。

氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 化合物在有机物中称作胺。没有其它取代基的胺都有毒。低级脂肪胺是较强的碱，能腐蚀皮肤和粘膜，而高级胺因有脂溶性而侵害人体。

芳香胺的毒性更强，除与硝基芳香烃有类似的毒性外，它也能致癌。由于从事芳族胺工作的人员中多有发现膀胱癌患者，有人就将这种癌症称作苯胺癌。最简单也是典型的芳族胺是苯胺 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )。

既有硝基又有氨基的有机物叫做硝胺，既有亚硝基又有氨基的有机物叫做亚硝胺，它们的毒性甚至比硝基化合物和胺更强。许多化工厂（如染料厂）中就可能此类化合物产生并污染环境。在胃内酸性条件下，无机亚硝酸盐与仲胺类物质〔如二甲胺 ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ )、二乙胺 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  等〕作用可生成很多种亚硝胺类物质。经动物实验，亚硝胺易致胃癌和食道癌等。硝酸盐（及亚硝酸盐）、仲胺类物质在腌制品、不新鲜食物和烟草中含量较高，这也是环境保护中需要加以注意的。

含氮有机物中还有剧毒物质的典型代表氢氰酸 ( $\text{HCN}$ )。在氰化法提取金及其它金属的工业中，在电镀工业中，在杀虫杀菌剂及有机腈类的制造业中使用氢氰酸或产生氢氰酸的机会是很多的。氢氰酸具有极强的络合能力，在金属工业中往往离不开它。这是一个不容忽视的公害问题，氢氰酸及氰化物可通过皮肤、肺、胃、粘膜进入体内。经口腔粘膜吸收 1 滴氢氰酸（约 50 毫克）瞬间即可致死。氢氰酸能与活细胞内的三价铁络合物结合，特别是和含铁呼吸酶结合之后可使全部组织的呼吸麻痹。氢氰酸不与正常的血液色素（亚铁血红蛋白）结合，但能与高铁血红蛋白结合，变成氰化氧化血红蛋白。所以氢氰酸中毒时，静脉血液由于组织呼吸停止，不再消耗氧气，静脉血液和动脉血液同样成鲜红色。

工作场所氢氰酸的最高容许浓度为 10ppm (11 毫克 / 米<sup>3</sup>)。由于鱼类在含有氢氰酸浓度为 1 毫克 / 升的水中即可全部死亡，因此含有氢氰酸的污水处理就成为重要的问题。在电镀废液中通入氧气或次氯酸盐可将氢氰酸氧化成无毒物质。也有利用离子交换法回收氢氰酸的。

氰化氢的同系物是脂肪饱和腈，如乙腈、丙腈等。低级腈多为液态，对中枢神经亦有麻痹作用。还因为它们生物体内会分解产生氰化氢，它们有时也是很危险的。腈类物质也是化学工业中常见的，如丙烯腈就广泛用于合成纤维工业中。

有机物中还有含硫的物质，有的也极具毒性。如在第一次世界大战中被用作军用毒气的芥子气就是含硫化合物，学名叫二氯二乙硫醚。

## 世界重大环境事件和地球日

—

世界重大公害事件如下：

(一) 马斯河谷事件。1930年12月1~5日于比利时马斯河谷工作区。炼焦、炼钢、电力、玻璃、硫酸、化肥等工厂排出的有害气体在逆温的条件下，于狭窄盆地的工作区近地层积累，二氧化硫、三氧化硫等几种有害气体和粉尘对人体起综合作用。一周内60多人死亡，以心脏病、肺病患者死亡率最高，几千人患呼吸道疾病，许多家畜死亡。

(二) 多诺拉事件。1948年10月26~31日于美国宾夕法尼亚州匹兹堡市南边的一个工作小城镇——多诺拉镇。镇处河谷，工厂很多，大部分地区受反气旋和逆温控制，持续有雾。大气污染物在近地层积累。估计其中SO<sub>2</sub>浓度为0.5~2.0ppm，并存在明显的尘粒。4天内发病者5911人，占全镇总人口的43%，其中轻度患者占15%，中度患者占17%，重度患者占11%，死亡17人，为平时周期的8.5倍。

(三) 洛杉矶光化学烟雾事件。40年代初期于美国洛杉矶市。该市三面环山。市内高速公路纵横交错，占全市面积的30%。全市250多万辆汽车每天消耗汽油约1600万升，由于汽车漏油、汽油挥发、不完全燃烧和汽车排气，向城市上空排放近千吨石油烃废气、一氧化碳、氮氧化物和铅烟，在阳光照射下，生成淡蓝色的光化学烟雾，其中含有臭氧、氧化氮、乙醛和其他氧化剂，滞留市区。光化学烟雾主要刺激眼、喉、鼻，引起眼病、喉头炎和不同程度的头疼，严重时死亡。其后1952年12月的一次烟雾中，65岁以上老人死亡400人。

(四) 伦敦烟雾事件。1952年12月5~8日于英国伦敦市。当时，英国几乎全境为浓雾覆盖，温度逆增，逆温在40~150m低空，使燃爆产生的烟雾不断积累。尘粒浓度最高达4.46mg/M<sup>3</sup>，为平时的10倍；二氧化硫最高达1.34ppm，为平时的6倍。加上三氧化二铁的粉尘作用，生成了相当量的三氧化硫，凝结在烟尘或细小的水珠上形成硫酸烟雾，进入人的呼吸系统，市民胸闷气促，咳嗽喉痛。约4000人丧生。尤以45岁以上的最多，1岁以下幼儿的死亡率也增加。事件后的两个月内还有8000人死亡。英国环境专家认为，伦敦毒雾，是英国森林遭到破坏，特别是与泰晤士河两岸森林被毁的潜在原因有关。

(五) 四日市哮喘事件。1961年于日本四日市。1955年以来，该市发展了100多个中小企业，石油冶炼和工作燃油（高硫重油）产生的废气，严重污染城市空气，整个城市终年黄烟弥漫。全市工厂粉尘、二氧化硫排放量达13万吨。大气中二氧化硫浓度超出标准5~6倍。500米厚的烟雾中飘浮着多种有毒气体和有毒的铝、锰、钴等重金属粉尘。重金属微粒与二氧化硫形成硫酸烟雾，人吸入肺，能导致癌症和逐步削弱肺部排除污染物的能力，形成支气管炎、支气管哮喘以及肺气肿等许多呼吸道疾病，统称为“四日气喘病”，又称“四日型喘息病”，1961年四日市气喘病大发作，1964年连续3天烟雾不散，气喘病患者开始死亡。1967年一些患者不堪忍受痛苦而自杀。1970年气喘病患者达300多人，实际超过2000人，其中10多人在折磨中死亡。后来蔓延到全国。到1972年为止，日本全国患四日气喘病患者达6376人。

(六) 水俣病事件。1953~1956年在日本熊本县水俣市。含无机汞的工业废水污染水体，使水俣湾的鱼中毒，人食鱼后受害。1950年出现了中枢神经性疾病患者和疯猫疯狗。水俣湾和新泻县阿贺野川下游有汞中毒者283人，其中60人死亡。1973年两次水俣病患者共900多人，死亡近50人，两万多人受到不同程度的危害。

(七) 痛痛病事件。1955~1972年于日本富山县神通川流域。锌、铅冶炼厂等排放的含镉废水污染了神通川水体，两岸居民利用河水灌溉农田，使土地含镉量高达7~8ppm，居民食用含镉量达1~2ppm的稻米和饮用含镉水而中毒，损害肾，导致胃软化，据有关资料报道，1972年3月患者已超过180人，死亡34人，此外，还有100多人出现可疑症状。由于病人经常“哎唷-哎唷”地呼叫呻吟，日本人便称这种奇怪的病症为“哎唷-哎唷病”，即“痛痛病”。

(八) 米糠油事件。1968年3月发生于日本北九州市、爱知县一带。九州大牟田一家粮食加工公司用油工厂在生产米糠油时，由于追逐利润，降低成本，用多氯联苯作脱臭工艺中的热载体，由于管理不善，混入米糠油中，米糠油销售各地，许多人食用后中毒或死亡。米糠油的副产物黑油作家禽饲料，引起大量家禽死亡。食用中毒者超过1400人，至七八月份超过5000人，其中16人死亡，实际受害者13000人。几十万只鸡死亡。多氯联苯能富积在人体内，不易排出，也无有效的治疗方法。

近年国外一些主要环境污染事件（指的是世界近年因环境污染造成的在短期内人群大量发病和死亡的事件）如下：

随着人类社会的发展，工业化的加速进展以及各种新能源的开发和利用，近年来，全世界每年都有大量的各类环境污染事件发生，有的在事件发生地区给人类的生产、生活和健康造成很大影响，而更多的污染事件则是涉及面广，危害人数多，影响时间长，造成后果严重，经济社会损失巨大，有些是跨国家、跨地区性的，甚至能引起全世界的强烈震动。

据美国环保局报道，在1980~1984年的5年间，美国的工厂就发生各种污染事故6928起，平均每天就要发生5起。全世界每年因农药中毒致死约10000人，致病者估计达400000人，其中第三世界国家受农药污染极为严重，平均每年发生37.5万起农药中毒事件。据英国核能安全局统计，全世界每年平均发生200多起严重的化学污染事件。油船因在航行中搁浅、碰撞、触礁、起火爆炸以及船体本身结构破损等原因造成的溢油事故在世界各地每月都有发生，每年大约溢油20~40万吨。

下面简单地介绍近年来发生的、影响范围大、危害严重的国外一些主要环境污染事件：

(一) 1984年11月19日，墨西哥城近郊一座液化气中心站发生连续爆炸，54座储气罐几乎全部爆炸起火，对周围环境损害严重，造成1000多人死亡，4000多人受伤，毁坏房屋1400余座，3万人无家可归，周围50万人奉命逃难。

(二) 1984年12月3日，美国的跨国公司联合碳化物公司设在印度博帕尔市的农药厂，因管理混乱，操作不善，一个装有45吨制造西维因和涕灭威农药的液态剧毒异氰酸甲酯储气罐阀门失灵，泄出外界，1小时后毒气形成的浓雾笼罩了全市上空。据悉，死亡人数达6000~20000人，受害人数160000~200000人，其中一些人双目失明或终生残废，受害面积达40平方

公里。美国联合碳化物公司设在印度的工厂与设在本国弗吉尼亚的工厂，在环境安全的维护措施方面采取“双重标准”，后者除一般装置外，还有电脑报警系统，前者只有一般的装置，并位于人口稠密区，后者厂址远离人口稠密区。

(三) 1986年4月13日，加拿大一辆卡车载着一台有高浓度多氯联苯液体的变压器去废物储存场，途中在经过安大略省北部的凯拉城附近时，有400多升多氯联苯从变压器中泄漏，污染了100公里的高速公路和其它车辆。多氯联苯非常稳定，极难分解，可以长期在环境中残存，能富集在人体内，不易排出，也无有效的治疗方法。

(四) 1986年4月26日位于乌克兰基辅北部130公里的切尔诺贝利核电站的4号反应堆发生猛烈爆炸，引起熊熊大火，反应堆内放射性物质大量外泄，造成严重环境污染。7天后核电站大火扑灭，13.5万居民完成疏散。发生事故的原因认为是石墨型反应堆发生堆芯熔化、人为差错和操作人员违章。但几年后，一位卫星图像专家根据一系列卫星照片上显示出的穿过反应堆的暗线，认为在核电厂重压下形成了地下断层，水从河流渗进土地断层，发生滑坡，造成事故。事故发生后，当场死亡2人，先后有300多人因受严重辐射被送进医院抢救，其中31人死亡。更多的人受到不同程度的辐射。事故之后3年，在受灾较重的地区成人癌症患者成倍增加，儿童甲状腺患者增多，并出现畸形怪状的牲畜，如有些小牛没有尾巴，有的口歪眼斜，有的只有一条腿；松树叶子大小增加10倍，橡树叶变小。白俄罗斯共和国有1/5地区受到放射性尘埃的污染。北欧瑞典、挪威、芬兰、丹麦和西班牙等国亦受其害，在靠近北极的格陵兰岛地表大陆冰雪中测出了放射性，淤积在挪威部分地区的放射性物质仍有95%滞留在土壤的最上层。前苏联官方宣布，造成的直接经济损失达21亿卢布。前苏联呼吁国际社会提供各种可能的援助，以帮助克服事故带来的严重后果。

(五) 1986年11月1日，瑞士巴塞尔市桑多兹化工厂仓库失火，近30吨剧毒的硫化物、磷化物与含有水银的化工产品随灭火剂和水流入莱茵河。事故发生在100英里以内，大约有50万尾鱼都毒死，300英里处的井水不能饮用。据专家认为，已经投资300亿马克治理费的莱茵河将因此而“死亡”20年之久。

(六) 联合国环境规划署报道，1986年圭亚那有44人死于农药中毒。圭亚那的农民把进口用来灭鼠的硫酸铊误当成农药施入甘蔗园，人们吃了未洗净的甘蔗以及含这种农药的食品而中毒，估计可能有几千人中毒。硫酸铊可以在人体内富集。

(七) 1988年1月，美国内河出现了最大的油泄漏事故。在俄亥俄州，一个使用了40年的油罐破裂，使380万加仑柴油倾泄，回收了一部分后，仍有86万加仑油流入莫农加希拉河，形成了一条长14英里的油段。

从上面所列的世界环境污染事件可以看出，近年发生的污染事件与以往发生的世界公害事件有很多的不同处。

#### (一) 事故污染范围大，危害严重

从上面事例得知，核泄漏、海上溢油以及化学气体等事故所造成的损失范围是相当大的，一般不只限制在事故发生地区，造成的危害往往是跨国界的，不少还会引起国际纠纷。如前苏联切尔诺贝利核电站事故发生后，大量放射性尘埃污染了北欧和东、西欧国家，许多西欧国家和世界许多地区都测

到了排放的放射性物质。为此，许多西方国家向苏联提出强烈抗议，禁止从东欧进口食品，许多国家的农产品报废，纷纷向苏联提出经济赔偿。

## （二）具有一触即发的突然性

近年来发生的污染事件事先都无明显征兆，因而难以防范。事实上隐患是存在着的，如设备布局不合理，管理不善，技术陈旧以及操作工人缺乏应具备的技术水平，规章制度不够严格，等等。值得注意的是，许多发展中国家经济文化落后，对新技术带来的危险性缺乏了解，因而导致恶性事故一触即发。印度博帕尔事件以及圭亚那的农药中毒事件即为二例。

## （三）经济损失巨大，资源浪费严重

海上发生的任何一次溢油事故，不但污染环境，浪费油资源，而且还要支付损害、油污清除等赔偿费用，造成巨大的经济损失。

# 二

从世界各主要工业发达国家的环境保护工作来看，大致经历了以下 4 个发展时期：

（一）单纯的限制时期。在 19 世纪，在一些国家里出现了污染问题。当时，由于未弄清造成污染的原因，一般只采取了限制的措施，例如在英国伦敦烟雾事件后，政府制定了法律，限制燃料使用数量或限制排放时间。

（二）污染治理时期。这一阶段大体是从六十年代后期到七十年代中期。六十年代后期由于污染问题日益突出，工业发达国家相继成立环境保护机构，采取多种措施治理污染源。当时，把环境问题看成是一种污染净化和经济效益问题。采取给工厂补助资金，帮助工厂建设净化污染设备，或通过征收排污费和实行污染者负担的办法，来解决治理污染的费用问题。到七十年代中期，污染得到了一定控制，环境有了改善，但治理是被动的，并花了大量投资。在治理技术上往往采取单项净化措施。

（三）预防污染与破坏时期。这一阶段大体是从七十年代中期到七十年代末期。1972 年斯德哥尔摩人类环境会议把环境问题仅仅看作是污染问题。但是大量事实说明，从全球范围来看，沙漠化、土地侵蚀、物种消失等自然生态破坏比污染更严重。到七十年代中期，环境保护工作扩大到了自然资源的保护以及对生态、社会和经济的全面评价。对污染问题，也由原来的单因素考虑，发展到各种因素综合考虑，实行环境影响评价制度和污染物总量控制制度。国际经济合作与发展组织环境委员会从 1975 年开始把工作中心放在第三代环境问题上，即追求环境的舒适性，并开始把环境问题同经济政策与社会效益结合起来，作为一个整体来研究。

（四）规划、协调时期。从八十年代初开始，出于西方国家经济出现萧条和能源不足，各国都急需要求协调环境、发展和就业三者的关系，并寻求解决办法。研究表明。这三者在目标上是一致的，环境政策对就业、生产增长速度已起积极的作用。这一个时期环境保护工作的重点是，制定经济增长、合理利用资源与环境效益相结合的长期政策，制定协调经济增长与环境之间关系的长期政策等。特点是把重点放在规划问题和政策协调上，大大减少对技术问题的注意力。

# 三

五六十年代，西方工业发达国家频繁发生震惊世界的公害事件，造成了许多人死亡、残废、患病的惨剧。环境污染和破坏使越来越多的人感到生活在一个缺乏安全、危机四伏的环境之中。为了开展广泛的环境宣传活动，唤起公众和各级决策者对环境问题的警觉，人们呼吁政府采取行动，保护环境。美国的一些环境保护者和社会知名人士于1970年4月22日，在国内发起了第一个“地球日”活动。这天全美有2000多万人，10000所中小学，2000所高等学校和全国的各大组织参加了这次活动。人们举行集会、游行、演讲和其他形式的宣传活动。高举着受污染的地球模型、巨画和图表，高呼口号，要求政府采取措施保护环境。“地球日”对1972年联合国人类环境会议在斯德哥尔摩的召开，联合国环境规划署的成立，各国新的环境组织和政府机构的创立，都起了重要的促进作用。

自从第一个“地球日”以来，全球环境恶化的步伐仍在加快。过去人们关心的重点放在工业污染源的治理上，现在人们关心的却是项多、又广、又杂的污染源和破坏源造成的酸雨、臭氧层破坏、“温室效应”及生态环境衰退，这些是大范围、全球性的环境问题，性质和范围都发生了根本性的变化，而人类对付这些问题的行动步伐却十分缓慢。因此，由世界环境保护者和知名人士组成的1990年“地球日”组织委员会决定，在全球范围内发起纪念“地球日”20周年的活动，使1990年的“地球日”成为国际性的“地球日”，以促进全球几万万民众都来积极参加，并以此为开端，把本世纪的最后10年作为“环境十年”。

#### 四

1972年6月5日至16日，在瑞典斯德哥尔摩举行了联合国人类环境会议。参加者有113个国家的1300多名人士。这是世界各国政府共同讨论当代环境问题，探讨保护全球环境战略的第一次会议，是人类环境保护史上的重大里程碑。会上建议联合国大会将联合国人类环境会议开幕日定为“世界环境日”。同年，第29届联合国大会接受并通过这项建议。

斯德哥尔摩会议提出的口号是“只有一个地球”。参加会议的各国，共同讨论了当代的环境问题，通过了《人类环境宣言》。

世界环境日象征着全世界人类环境向更美好的阶段发展，标志着世界各国政府要积极为保护人类生存环境作出贡献。世界环境日的目的意义在于提醒全世界注意全球环境状况和人类活动对环境的危害，要求联合国系统和各国政府在这一天开展各种活动来强调保护和改善人类环境的重要性。联合国环境规划署在每年世界环境日发表环境现状的年度报告书。

